

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-170871

(P2004-170871A)

(43) 公開日 平成16年6月17日(2004.6.17)

(51) Int. Cl.⁷

G03F 7/039

C08F 16/12

C08F 32/04

C08F 32/08

H01L 21/027

F1

G03F 7/039 601

C08F 16/12

C08F 32/04

C08F 32/08

H01L 21/30 502R

テーマコード(参考)

2H025

4J100

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 79 頁)

(21) 出願番号 特願2002-339432(P2002-339432)

(22) 出願日 平成14年11月22日(2002.11.22)

(特許庁注: 以下のものは登録商標)
テフロン

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平

(74) 代理人 100105474

弁理士 本多 弘徳

(74) 代理人 100108589

弁理士 市川 利光

(74) 代理人 100115107

弁理士 高松 猛

(74) 代理人 100090343

弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 160 nm以下、具体的にはF₂ エキシマレーザー光(157 nm)の光源使用時に十分な透過性を示し、且つ高感度で、溶解コントラストに優れ、更に耐ドライエッチング性が良好なポジ型レジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 特定の繰り返し単位を組み合わせた、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂と、活性光線または放射線の作用により酸を発生する化合物とを含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

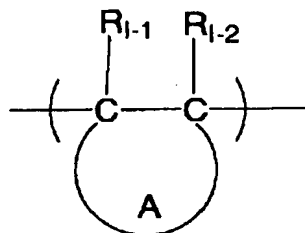
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A 1) 一般式 (I) で示される繰り返し単位と一般式 (I I) 及び一般式 (I I I d) から選択される少なくとも 1 つの繰り返し単位とをそれぞれ少なくとも 1 つずつ有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が增大する樹脂、および

(B) 活性光線または放射線的作用により酸を発生する化合物、を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化 1】



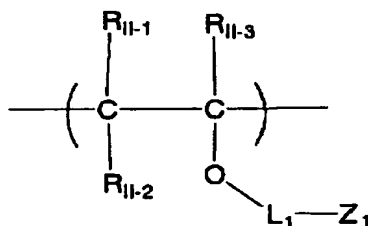
(I)

10

式 (I) 中、A は、主鎖の炭素と結合して脂環構造を形成する原子団を表す。

R_{I-1}、および、R_{I-2} はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、またはアルキル基を表す。但し、R_{I-1}、および、R_{I-2} のうち 20 少なくとも一方にはフッ素原子を少なくとも 1 つ含有する。

【化 2】



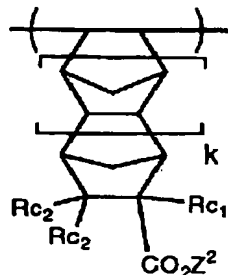
(II)

30

式 (I I) 中、R_{I I-1} ~ R_{I I-3} はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、またはアルキル基を表す。L₁ は、2 価の連結基を表す。

Z₁ は、酸分解性基を表す。

【化 3】



(III d)

40

式 (I I I d) 中、Z² は酸分解性基を表す。R_{C1} はフッ素原子または少なくとも 1 つのフッ素原子が置換したアルキル基を表す。R_{C2} は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基または置換基を有していてもよいアルキル基を表す。k は 0 または 1 を表す。

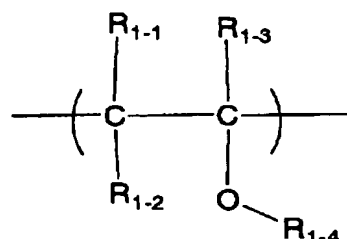
【請求項 2】

(A 2) 上記一般式 (I) で示される繰り返し単位と下記一般式 (1) で示される繰り返し単位とをそれぞれ少なくとも 1 つずつ含有し、更に、下記一般式 (I I I a)、一般式 50

(I I I b)、一般式 (I I I c) で示される繰り返し単位のうち少なくとも 1 つを含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、および

(B) 活性光線または放射線的作用により酸を発生する化合物、を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化 4】

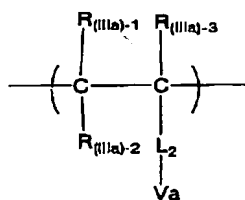


(1)

10

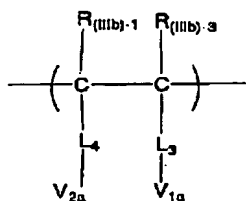
式 (1) 中、 $\text{R}_{1-1} \sim \text{R}_{1-3}$ はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、またはアルキル基を表す。 R_{1-4} は、アルキル基、アリール基、または、アラルキル基を表す。

【化 5】



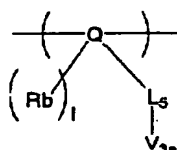
(IIIa)

20



(IIIb)

30



(IIIc)

式 (I I I a) 中、 $\text{R}_{(\text{IIIa})-1} \sim \text{R}_{(\text{IIIa})-3}$ はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、またはアルキル基を表す。 L_2 は、単結合または 2 価の連結基を表す。 V_a は、酸分解性基を表す。

式 (I I I b) 中、 $\text{R}_{(\text{IIIb})-1}$ 、および、 $\text{R}_{(\text{IIIb})-3}$ はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、またはアルキル基を表す。 L_3 および L_4 はそれぞれ独立して、単結合または 2 価の連結基を表す。 V_{1a} は酸分解性基を表す。 V_{2a} は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{R}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}$ 、 $-\text{CO}-\text{NRR}'$ (式中、 R および R' は、アルキル基を示す。)、または酸分解性基を表す。但し、 L_4 が単結合の場合、 V_{2a} は $-\text{H}$ および $-\text{R}$ 以外の基を表す。

式 (I I I c) 中、 Q は、脂環式炭化水素基を表す。 L_5 は、単結合または 2 価の連結基を表す。 V_{3a} は、酸分解性基を表す。 Rb は、水素原子、アルキル基またはハロゲン原

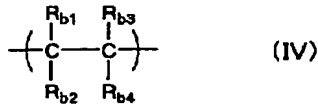
50

子を表す。1 は、0 ～ 3 の整数を表す。

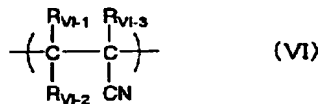
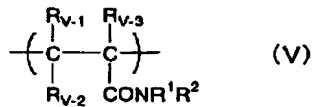
【請求項 3】

樹脂 (A 1) または (A 2) がさらに、式 (I V) ～ (V I I) から選ばれる少なくとも 1 つの繰り返し単位を含有することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

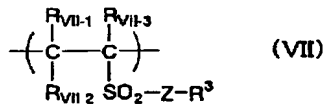
【化 6】



10



20



式 (I V) 中、 $R_{b1} \sim R_{b4}$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基を表す。但し、 $R_{b1} \sim R_{b4}$ のうち少なくとも 2 つはそれぞれ少なくとも 1 つのフッ素原子を含有する。

式 (V) 中、 $R_{v-1} \sim R_{v-3}$ はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、少なくとも 1 つのフッ素原子で置換されたアルキル基、またはシアノ基を表す。但し、 $R_{v-1} \sim R_{v-3}$ が同時に水素原子を表すことはない。 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。

30

式 (V I) 中、 $R_{v1-1} \sim R_{v1-3}$ はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、またはアルキル基を表す。

式 (V I I) 中、 $R_{v11-1} \sim R_{v11-3}$ はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、またはアルキル基を表す。 R^3 はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を表す。 Z は単結合、 $-O-$ または $-N(R^4)-$ を表し、 R^4 は水素原子、アルキル基、またはシクロアルキル基を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40

【発明の属する技術分野】

本発明は、超 L S I、高容量マイクロチップの製造などのマイクロリソグラフィプロセスや、その他のフォトファブ리케이션プロセスに好適に用いられる感光性樹脂組成物に関するものである。更に詳しくは、160 nm 以下の真空紫外光を使用して高精細化したパターンを形成し得るポジ型レジスト組成物に関するものである。

【従来の技術】

集積回路はその集積度を益々高めており、超 L S I などの半導体基板の製造においては、クォーターミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。

50

【0002】

例えば64Mビットまでの集積度の半導体素子の製造には、現在まで高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。この光源に対応するポジ型レジストとしては、ノボラック樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物を含む組成物が、数多く開発され、0.3 μ m程度までの線幅の加工においては十分な成果をおさめてきた。また256Mビット以上集積度の半導体素子の製造には、i線に代わりKrFエキシマレーザー光(248nm)が露光光源として採用されてきた。更に1Gビット以上の集積度の半導体製造を目的として、近年より短波長の光源であるArFエキシマレーザー光(193nm)の使用、更には0.1 μ m以下のパターンを形成する為にF2エキシマレーザー光(157nm)の使用が検討されている。

10

【0003】

これら光源の短波長化に合わせ、レジスト材料の構成成分およびその化合物構造も大きく変化している。

KrFエキシマレーザー光による露光用のレジスト組成物として、248nm領域での吸収の小さいポリ(ヒドロキシスチレン)を基本骨格とし酸分解性基で保護した樹脂を主成分として用い、遠紫外光の照射で酸を発生する化合物(光酸発生剤)を組み合わせた組成物、所謂化学増幅型レジストが開発されてきた。

【0004】

また、ArFエキシマレーザー光(193nm)露光用のレジスト組成物として、193nmに吸収を持たない脂環式構造をポリマーの主鎖または側鎖に導入した酸分解性樹脂を使用した化学増幅型レジストが開発されてきている。

20

【0005】

F₂エキシマレーザー光(157nm)に対しては、上記脂環型樹脂においても157nm領域の吸収が大きく、目的とする0.1 μ m以下のパターンを得るには不十分であることが判明し、これに対し、フッ素原子(パーフルオロ構造)を導入した樹脂が157nmに十分な透明性を有することが報告されており(例えば、非特許文献1参照)、また有効なフッ素樹脂の構造についても提案されており(例えば、非特許文献2~4、特許文献1参照)、フッ素含有樹脂を含有するレジスト組成物の検討がなされてきている。更に、特許文献2(特開2001-330955号公報)には、パーフルオロシクロペンテン由来の繰り返し単位を有する樹脂を用いた真空紫外領域のレーザー用ポジ型レジスト組成物が

30

【0006】

しかしながら、これらのレジストは、157nmにおける透明性や、感度、解像力等の諸性能を満足するものではなかった。また、これらのレジストは塗布性が悪いという問題を有していた。

【0007】

【非特許文献1】

「プロシーディングス・オブ・エスピーアイイー(Proc. SPIE)」, (米国), 第3678巻, 1999年, p. 13

【非特許文献2】

「プロシーディングス・オブ・エスピーアイイー(Proc. SPIE)」, (米国), 第3999巻, 2000年, p. 330

40

【非特許文献3】

「プロシーディングス・オブ・エスピーアイイー(Proc. SPIE)」, (米国), 第3999巻, 2000年, p. 357

【非特許文献4】

「プロシーディングス・オブ・エスピーアイイー(Proc. SPIE)」, (米国), 第3999巻, 2000年, p. 365

【特許文献1】

国際公開第00/177112号パンフレット

50

【特許文献2】

特開2001-330955号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、160nm以下、特にF₂エキシマレーザー光(157nm)の露光光源の使用に好適な感光性樹脂組成物を提供することであり、具体的には157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、且つ高感度、溶解コントラストに優れ、更に耐ドライエッチング性が良好なポジ型レジスト組成物を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物を使用することで見事に達成されることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は下記構成である。

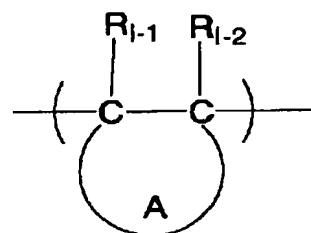
【0010】

(1) (A1) 一般式(I)で示される繰り返し単位と一般式(II)及び一般式(III)から選択される少なくとも1つの繰り返し単位とをそれぞれ少なくとも1つずつする、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が增大する樹脂、および

(B) 活性光線または放射線の作用により酸を発生する化合物、を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0011】

【化7】



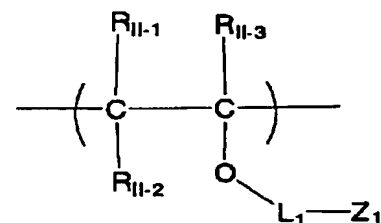
(I)

【0012】

式(I)中、Aは、主鎖の炭素と結合して脂環構造を形成する原子団を表す。R_{I-1}、および、R_{I-2}はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、またはアルキル基を表す。但し、R_{I-1}、および、R_{I-2}のうち少なくとも一方にはフッ素原子を少なくとも1つ含有する。

【0013】

【化8】



(II)

【0014】

式(II)中、R_{II-1}、R_{II-2}、および、R_{II-3}はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、またはアルキル基を表す。L₁は、2価の連結基を表す。Z₁は、酸分解性基を表す。

【0015】

【化9】

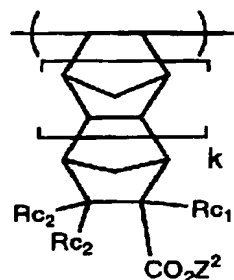
10

20

30

40

50



(III d)

10

【0016】

式 (III d) 中、 Z^2 は酸分解性基を表す。 R_{c1} はフッ素原子または少なくとも1つのフッ素原子が置換したアルキル基を表す。 R_{c2} は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基または置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 k は0または1を表す。

【0017】

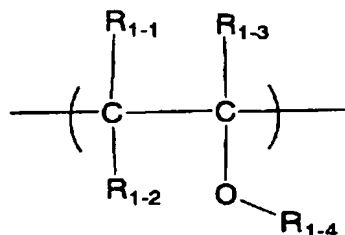
(2) (A 2) 上記一般式 (I) で示される繰り返し単位と下記一般式 (1) で示される繰り返し単位とをそれぞれ少なくとも1つずつ含有し、更に、下記一般式 (III a)、一般式 (III b)、一般式 (III c) で示される繰り返し単位のうち少なくとも1つを含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、および

20

(B) 活性光線または放射線の作用により酸を発生する化合物、
を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0018】

【化10】



(1)

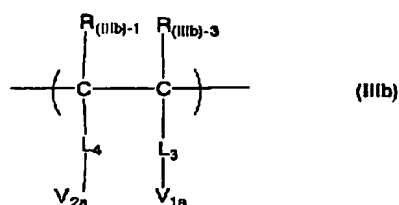
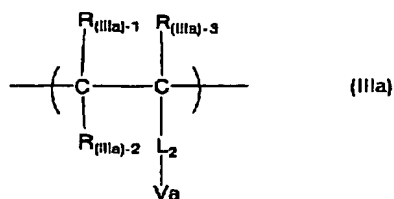
30

【0019】

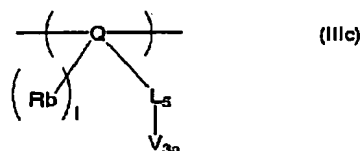
式 (1) 中、 $R_{1-1} \sim R_{1-3}$ はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、またはアルキル基を表す。 R_{1-4} は、アルキル基、アリール基、または、アラルキル基を表す。

【0020】

【化11】



10



20

【0021】

式(IIIa)中、 $\text{R}_{(\text{IIIa})-1} \sim \text{R}_{(\text{IIIa})-3}$ はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、またはアルキル基を表す。 L_2 は、単結合または2価の連結基を表す。 V_a は、酸分解性基を表す。

式(IIIb)中、 $\text{R}_{(\text{IIIb})-1}$ 、および、 $\text{R}_{(\text{IIIb})-3}$ はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、またはアルキル基を表す。

L_3 、および L_4 はそれぞれ独立して、単結合または2価の連結基を表す。 V_{1a} は酸分解性基を表す。 V_{2a} は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{R}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}$ 、 $-\text{CO}-\text{NRR}'$ (式中、 R および R' は、アルキル基を示す。)、または酸分解性基を表す。

但し、 L_4 が単結合の場合、 V_{2a} は $-\text{H}$ および $-\text{R}$ 以外の基を表す。

式(IIIc)中、 Q は、脂環式炭化水素基を表す。 L_5 は、単結合または2価の連結基を表す。 V_{3a} は、酸分解性基を表す。 Rb は、水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表す。 l は、0～3の整数を表す。

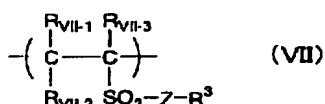
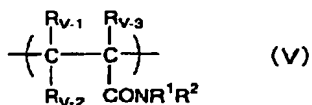
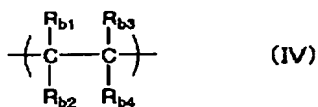
【0022】

(3) 樹脂(A1)または(A2)がさらに、式(IV)～(VII)から選ばれる少なくとも1つの繰り返し単位を含有することを特徴とする、上記(1)または(2)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0023】

40

【化12】



10

20

【0024】

式 (IV) 中、 $R_{b.1} \sim R_{b.4}$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基を表す。但し、 $R_{b.1} \sim R_{b.4}$ のうち少なくとも2つはそれぞれ少なくとも1つのフッ素原子を含有する。

式 (V) 中、 $R_{v.1} \sim R_{v.3}$ はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基、またはシアノ基を表す。但し、 $R_{v.1} \sim R_{v.3}$ が同時に水素原子を表すことはない。 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。

式 (VI) 中、 $R_{vi.1} \sim R_{vi.3}$ はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、またはアルキル基を表す。

30

式 (VII) 中、 $R_{vii.1} \sim R_{vii.3}$ はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、またはアルキル基を表す。 R^3 はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を表す。 Z は単結合、 $-O-$ または $-N(R^4)-$ を表し、 R^4 は水素原子、アルキル基、またはシクロアルキル基を表す。

【0025】

さらに、本発明の好ましい実施態様を以下に示す。

【0026】

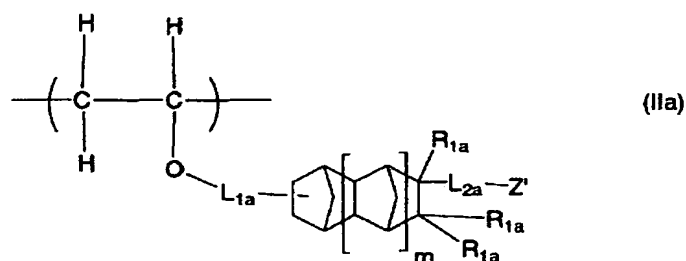
(4) 一般式 (II) の L_1 中に脂環骨格を含むことを特徴とする、上記 (1) に記載のポジ型レジスト組成物。

(5) 一般式 (II) の L_1 中に少なくとも1つのフッ素原子を含むことを特徴とする、上記 (1) または (4) に記載のポジ型レジスト組成物。 40

(6) 一般式 (II) が、下記一般式 (IIa) で示されることを特徴とする、上記 (1)、(4) または (5) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0027】

【化13】



【0028】

10

式 (IIa) 中、 R_{1a} は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、または、アラルキル基を表す。 Z' は、 $-\text{OC}(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 、 $-\text{OC}(R_{14a})(R_{15a})(\text{OR}_{16a})$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 、 $-\text{CO}-\text{OC}(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 、 $-\text{CO}-\text{OC}(R_{14a})(R_{15a})(\text{OR}_{16a})$ を表す。 $R_{11a} \sim R_{13a}$ は、それぞれ独立して、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基を表す。 R_{14a} および R_{15a} は、それぞれ独立して、水素原子またはアルキル基を表す。 R_{16a} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基を表す。尚、 R_{11a} 、 R_{12a} 、 R_{13a} のうちの2つ、または R_{14a} 、 R_{15a} 、 R_{16a} のうちの2つが結合して環を形成してもよい。 L_{1a} および L_{2a} は、それぞれ独立して、単結合または2価の連結基を表す。 m は、0 または 1 である。

20

【0029】

(7) 一般式 (1) の $R_{1 \sim 4}$ 中に少なくとも1つのフッ素原子を含むことを特徴とする、上記 (2) に記載のポジ型レジスト組成物。

(8) 前記一般式 (IIIa) ~ (IIIc) で示される繰り返し単位が、それぞれ下記一般式 (IIIa1)、(IIIb1)、(IIIc1) または (IIIc2) で示されることを特徴とする、上記 (2) または (7) に記載のポジ型レジスト組成物。

【0030】

【化14】

30



【0 0 3 2】

(9) 前記一般式 (I I I a) 中の $R_{(I I I a)-1}$ と $R_{(I I I a)-3}$ のうち少なくとも一方、一般式 (I I I a 1) 中の $R_{(I I I a 1)-1}$ と $R_{(I I I a 1)-3}$ のうち少なくとも一方、一般式 (I I I b) 中の $R_{(I I I b)-1}$ と $R_{(I I I b)-3}$ のうち少なくとも一方、および、一般式 (I I I b 1) 中の $R_{(I I I b 1)-1}$ と $R_{(I I I b 1)-3}$ のうち少なくとも一方が、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基またはシアノ基であることを特徴とする、前記 (2)、(7) ~ (8) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0033】

(10) (A 1) の樹脂が、更に前記一般式 (I I I a 1)、一般式 (I I I b 1)、一般式 (I I I c 2) で示される繰り返し単位のうち少なくとも1つを含有することを特徴とする、(1)、(4) ~ (6) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。 10

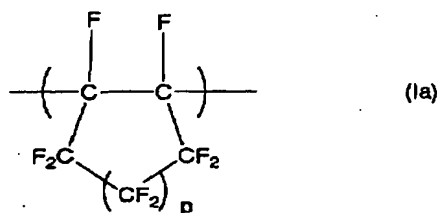
【0034】

(11) 一般式 (I) の脂環構造 A の中に少なくとも1つのフッ素原子を含むことを特徴とする、前記 (1) ~ (10) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(12) 一般式 (I) が更に下記一般式 (I a) で示されることを特徴とする、前記 (1) ~ (11) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0035】

【化15】



20

【0036】

式中、p は、1 または 2 を表す。

(13) 更に、(X) 非ポリマー型溶解抑制剤を含有することを特徴とする、前記 (1) ~ (12) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0037】

(14) 前記 (B) 成分として、(B 1) 活性光線または放射線的作用により有機スルホン酸を発生する化合物を含有することを特徴とする、前記 (1) ~ (13) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

30

(15) 前記 (B) 成分として、活性光線または放射線的作用により少なくとも1つのフッ素原子を含有する有機スルホン酸を発生する化合物と、活性光線または放射線的作用によりフッ素原子を含有しない有機スルホン酸を発生する化合物をそれぞれ少なくとも1種含有することを特徴とする、前記 (1) ~ (14) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(16) 更に、(B 2) 活性光線または放射線的作用によりカルボン酸を発生する化合物を含有することを特徴とする、前記 (14) または (15) に記載のポジ型レジスト組成物。 40

【0038】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の組成物に使用する化合物について詳細に説明する。

【1】樹脂 (A 1) および (A 2)

本発明において用いられる樹脂 (A 1) および (A 2) は、酸的作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂であり、樹脂 (A 1) は、上記一般式 (I) で示される繰り返し単位と一般式 (I I) 及び一般式 (I I I d) から選択される少なくとも1つの繰り返し単位とをそれぞれ少なくとも1つ有することを特徴とする。

【0039】

50

一般式 (I) において、A は、主鎖の炭素と結合して脂環構造を形成する原子団を表す。 R_{1-1} 、および、 R_{1-2} はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、またはアルキル基を表す。但し、 R_{1-1} 、および、 R_{1-2} のうち少なくとも一方にはフッ素原子が含有する。

【0040】

A の脂環構造としては、 $C_3 \sim C_{20}$ のものが挙げられる。具体的にはシクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられ、好ましくはシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンであり、より好ましくはシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、ノルボルナンである。

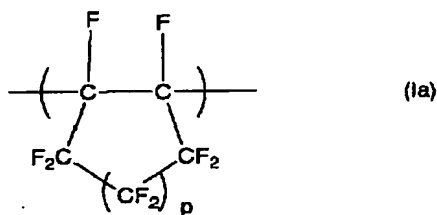
また、A の脂環構造中には少なくとも 1 つのフッ素原子を含有することが好ましい。

【0041】

本発明において、一般式 (I) で示される繰り返し単位は、好ましくは下記一般式 (Ia) で示される。

【0042】

【化 16】



20

【0043】

一般式 (Ia) 中、p は、1 または 2 を表す。

【0044】

一般式 (II) において、 R_{11-1} 、および、 R_{11-3} はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、またはアルキル基を表す。

30

L_1 は、2 価の連結基を表す。

Z は、酸分解性基を表す。

【0045】

L_1 の 2 価の連結基としては、置換基を有していてもよい、2 価の、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基若しくはアリーレン基または $-O-CO-R_{22a}-$ 、 $-CO-O-R_{22b}-$ 、 $-CO-N(R_{22c})-R_{22d}-$ 等が挙げられる。

R_{22a} 、 R_{22b} および R_{22d} は、同じでも異なってもよく、単結合またはエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基若しくはウレイド基を有していてもよい、2 価の、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基若しくはアリーレン基を表す。 R_{22c} は、水素原子または置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。

40

アルキレン基としては、直鎖状および分岐状アルキレン基を挙げることができ、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数 1 ~ 8 個のものが挙げられる。

シクロアルキレン基としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の単環の残基、またはノルボルナン骨格、アダマンタン骨格等の多環の残基が挙げられる (炭素数 5 ~ 12)。

アルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいエテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数 2 ~ 6 個のものが挙げられる。

アリーレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいフェニレン基、トリレン基

50

特に、単結合を含まない連結基、アルキレン基、または、シクロアルキレン基中の置換基にフッ素化アルキル基も含む連結基、若しくは、フッ素原子を含む連結基であるのが好ましい。

【 0 0 4 6 】

Zの酸分解性基としては、酸により分解する基であれば限定されるものではないが、 $-O$
 $C(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 、 $-OC(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$ 、 $-O-CO-O(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 、 $-CO-OC(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 、 $-CO-OC(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$ で
 示される基であるのが好ましい。

尚、 $R_{1,1a} \sim R_{1,3a}$ は、それぞれ独立して、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基を表す。

R_1 、および R_5 は、それぞれ独立して、水素原子またはアルキル基を表す。

R_{16a} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基を表す。

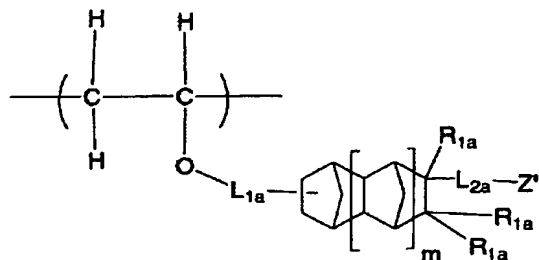
また、 R_{11a} 、 R_{12a} 、 R_{13a} のうちの2つ、または R_{14a} 、 R_{15a} 、 R_{16a} のうちの2つが結合して環を形成してもよい。

【0047】

本発明において、一般式（I I）で示される繰り返し単位は、好ましくは下記一般式（I I a）で示される。

【0048】

【化 1 7】



(IIa)

30

【 0 0 4 9 】

一般式 (I Ia) 中、R₁ は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、または、アラルキル基を表し、好ましくは水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基、ヒドロキシ基、シアノ基、メチル基およびエチル基である。

Z' は、 $-\text{OC}(\text{R}_{11a})(\text{R}_{12a})(\text{R}_{13a})$ 、 $-\text{OC}(\text{R}_{14a})(\text{R}_{15a})(\text{OR}_{16a})$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}(\text{R}_{11a})(\text{R}_{12a})(\text{R}_{13a})$ 、 $-\text{CO}-\text{O}(\text{R}_{11a})(\text{R}_{12a})(\text{R}_{13a})$ 、 $-\text{CO}-\text{OC}(\text{R}_{14a})(\text{R}_{15a})(\text{OR}_{16a})$ を表す。

L_1 および L_2 は、それぞれ独立して、単結合または 2 価の連結基を表し、2 価の連結基は、一般式 (I I) の L_1 の 2 価の連結基として挙げたものと同様である。

m は、0または1である。

【0050】

一般式 (I I I d) において、 Z^2 は酸分解性基を表す。 $R_{.1}$ はフッ素原子または少なくとも1つのフッ素原子が置換したアルキル基を表す。 $R_{.2}$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基または置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 k は0または1を表す。

$$Z^2 \text{ は好ましくは、 } -C(R_{1,1,n})(R_{1,2,n})(R_{1,3,n}), -C(R_{1,4,n})(R_{1,5,n}) \text{ である。}$$

$R_{1.5.a}$) ($OR_{1.6.a}$) で示される酸分解性基 (式中、 $R_{1.1.a} \sim R_{1.6.a}$ は、前記と同義である。) である。

【0051】

本発明において用いられる樹脂 (A2) は、上記一般式 (I) で示される繰り返し単位と一般式 (1) で示される繰り返し単位をそれぞれ少なくとも1つ以上含有し、更に、一般式 (IIIa)、一般式 (IIIb)、一般式 (IIIc) で示される繰り返し単位のうち少なくとも1つを含有することを特徴とする。

【0052】

一般式 (1) 中、

$R_{1.1} \sim R_{1.3}$ はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、またはアルキル基を表す。 10

$R_{1.4}$ は、アルキル基、アリール基、または、アラルキル基を表し、該アルキル基、および該アラルキル基はそれぞれ途中に $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CO-$ を有していてもよい。

【0053】

アルキル基は、炭素数1～30のものが好ましく、より好ましくは炭素数1～20、更に好ましくは炭素数1～15のものである。

アリール基は、炭素数6～30のものが好ましく、より好ましくは炭素数6～20、更に好ましくは炭素数6～15のものである。

アラルキル基は、炭素数7～30のものが好ましく、より好ましくは炭素数7～20、更に好ましくは炭素数7～15のものである。 20

これらアルキル基、アリール基、アラルキル基は置換基を有していてもよく、有していてもよい置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基等が挙げられる。

$R_{1.4}$ 中で、式 (1) 中の酸素原子に結合する炭素は1級または2級の炭素であり、また $R_{1.4}$ 中にフッ素原子を含有することが透明性の観点から好ましい。

【0054】

一般式 (IIIa)、(IIIb) および (IIIc) 中、 $R_{(IIIa)-1} \sim R_{(IIIa)-3}$ 、 $R_{(IIIb)-1}$ 、および $R_{(IIIb)-3}$ はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、またはアルキル基を表す。 30

L_2 、 L_3 、 L_4 および L_5 はそれぞれ独立して、単結合または2価の連結基を表し、2価の連結基は、一般式 (II) の L_1 の2価の連結基として挙げたものと同様である。

V_a 、 $V_{1.a}$ および $V_{3.a}$ はそれぞれ独立して、酸分解性基を表し、上記一般式 (II) においてZの酸分解性基として説明したものを好ましく挙げることができる。

$V_{2.a}$ は、 $-H$ 、 $-R$ 、 $-OR$ 、 $-COOR$ 、 $-CO-NH-R$ 、 $-CO-NRR'$ (式中、 R および R' は、アルキル基を示す。)、または酸分解性基を表す。但し、 L_4 が単結合の場合、 $V_{2.a}$ は $-H$ および $-R$ 以外の基を表す。

Qは、脂環式炭化水素基を表す。

Rbは、水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表す。

lは、0～3の整数を表す。 40

【0055】

Qとしての脂環式炭化水素基は、脂環を構成している少なくとも一つの原子が、樹脂の主鎖に含まれて存在し、脂環を構成している他の一つの原子が L_5 と結合している基である。

Qとしての脂環式炭化水素基としては、単環型でも良く、多環型でも良い。

単環型としては炭素数3～8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては炭素数6～20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げる 50

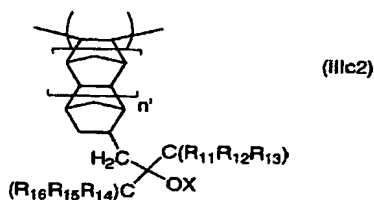
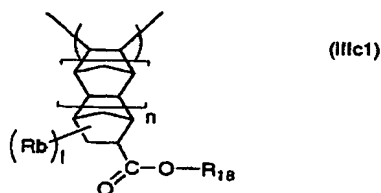
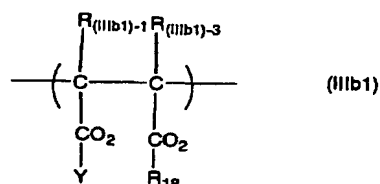
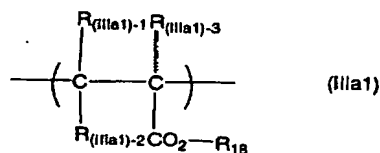
【0056】

また、前記一般式 (I I I a)、(I I I b)、(I I I c) で示される繰り返し単位は、それぞれ下記一般式 (I I I a 1)、(I I I b 1)、(I I I c 1) または (I I I c 2) で示されるのが好ましい。

【0 0 5 7】

10

【化 18】



【0 0 5 8】

R_{1 3 a} は、 $-C(R_{1 1 a})(R_{1 2 a})(R_{1 3 a})$ 、 $-C(R_{1 4 a})(R_{1 5 a})(OR_{1 6 a})$ で示される酸分解性基(式中、R_{1 1 a} ~ R_{1 6 a} は、前記と同義である。)である。

n は、0 または 1 を表す。

R bおよび1は、前記と同義である。ただし、R bのうち少なくとも1つは、フッ素原子または少なくとも1つのフッ素原子が置換したアルキル基であることが透明性の観点から 50

好ましい。またその場合、R bの置換位置は、式 (I I I c 1) で示す構造中、エステル基が置換している炭素と同じ炭素に置換していることが透明性・アルカリ溶解性の観点からより好ましい。

l は、0～3の整数を表す。

【0059】

尚、前記一般式 (I I I a) 中の $R_{(I I I a) - 1}$ と $R_{(I I I a) - 3}$ のうち少なくとも一方、一般式 (I I I a 1) 中の $R_{(I I I a 1) - 1}$ と $R_{(I I I a 1) - 3}$ のうち少なくとも一方、一般式 (I I I b) 中の $R_{(I I I b) - 1}$ と $R_{(I I I b) - 3}$ のうち少なくとも一方、および、一般式 (I I I b 1) 中の $R_{(I I I b 1) - 1}$ と $R_{(I I I b 1) - 3}$ のうち少なくとも一方が、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基またはシアノ基であることが好ましい。 10

【0060】

上記各基の詳細は以下のとおりである。

アルキル基としては、直鎖状および分岐状アルキル基を挙げることができ、例えば炭素数1～8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

シクロアルキル基としては、単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては炭素数3～8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては炭素数6～20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデシル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げることができる。尚、シクロアルキル基は、環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたものも含むものとする。 20

【0061】

アリール基としては、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9, 10-ジメトキシアントリル基等を好ましく挙げることができる。 30

アラルキル基としては、例えば炭素数7～12個のアラルキル基であって、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げることができる。

【0062】

アルケニル基としては、例えば炭素数2～8個のアルケニル基であって、具体的には、ビニル基、アリル基、プテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げることができる。

アルコキシ基としては、例えば炭素数1～8個のアルコキシ基であって、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、アリルオキシ基、オクトキシ基等を好ましく挙げることができる。

【0063】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。 40

【0064】

また、上記各基は、置換基を有していてもよく、置換基としてはハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基等が挙げられる。

【0065】

本発明において樹脂 (A 1) 中に含有される各繰り返し単位の含有量は、以下の通りであるのが好ましい。

一般式 (I) で表される基を有する繰り返し単位の含量は、樹脂 (A 1) 中において、一般的に5～80モル%、好ましくは7～70モル%、更に好ましくは10～65モル%の範囲で使用される。 50

一般式 (I I) 及び/又は (I I I d) で表される基を有する繰返し単位の含量は、樹脂 (A 1) 中において、一般的に 5 ~ 80 モル%、好ましくは 7 ~ 70 モル%、更に好ましくは 10 ~ 65 モル%の範囲で使用される。

一般式 (I I I a) で表される基を有する繰返し単位を含有する場合、その含量は、樹脂 (A 1) 中において、一般的に 3 ~ 80 モル%、好ましくは 5 ~ 70 モル%、更に好ましくは 7 ~ 65 モル%の範囲で使用される。

一般式 (I I I b) で表される基を有する繰返し単位を含有する場合、その含量は、樹脂 (A 1) 中において、一般的に 3 ~ 80 モル%、好ましくは 5 ~ 70 モル%、更に好ましくは 7 ~ 65 モル%の範囲で使用される。

一般式 (I I I c) で表される基を有する繰返し単位を含有する場合、その含量は、樹脂 (A 1) 中において、一般的に 3 ~ 80 モル%、好ましくは 5 ~ 70 モル%、更に好ましくは 7 ~ 65 モル%の範囲で使用される。 10

【0066】

本発明において樹脂 (A 2) 中に含有される各繰返し単位の含有量は、以下の通りであるのが好ましい。

一般式 (I) で表される基を有する繰返し単位の含量は、樹脂 (A 2) 中において、一般的に 5 ~ 80 モル%、好ましくは 7 ~ 70 モル%、更に好ましくは 10 ~ 65 モル%の範囲で使用される。

一般式 (1) で表される基を有する繰返し単位の含量は、樹脂 (A 2) 中において、一般的に 5 ~ 80 モル%、好ましくは 7 ~ 70 モル%、更に好ましくは 10 ~ 65 モル%の範囲で使用される。 20

一般式 (I I I a) で表される基を有する繰返し単位の含量は、樹脂 (A 2) 中において、一般的に 3 ~ 80 モル%、好ましくは 5 ~ 70 モル%、更に好ましくは 7 ~ 65 モル%の範囲で使用される。

一般式 (I I I b) で表される基を有する繰返し単位の含量は、樹脂 (A 2) 中において、一般的に 3 ~ 80 モル%、好ましくは 5 ~ 70 モル%、更に好ましくは 7 ~ 65 モル%の範囲で使用される。

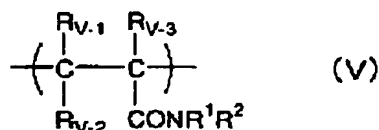
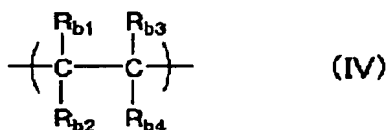
一般式 (I I I c) で表される基を有する繰返し単位の含量は、樹脂 (A 2) 中において、一般的に 3 ~ 80 モル%、好ましくは 5 ~ 70 モル%、更に好ましくは 7 ~ 65 モル%の範囲で使用される。 30

【0067】

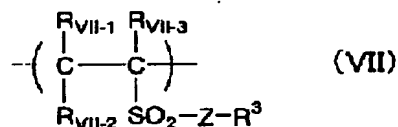
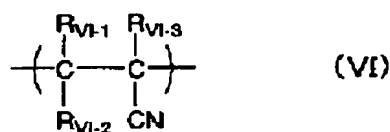
本発明で用いられる (A 1) および (A 2) の樹脂には、更に下記式 (I V) ~ (V I I) で表される繰返し単位を少なくとも 1 つ含有することが好ましい。

【0068】

【化19】



10



20

【0069】

式 (IV) 中、 $\text{R}_{b1} \sim \text{R}_{b4}$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基を表す。

式 (V) 中、 $\text{R}_{v-1} \sim \text{R}_{v-3}$ はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基、またはシアノ基を表す。但し、 $\text{R}_{v-1} \sim \text{R}_{v-3}$ が同時に水素原子を表すことはない。 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。 30

式 (VI) 中、 $\text{R}_{vi-1} \sim \text{R}_{vi-3}$ はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、またはアルキル基を表す。

式 (VII) 中、 $\text{R}_{vii-1} \sim \text{R}_{vii-3}$ はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、またはアルキル基を表す。 R^3 はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を表す。 Z は単結合、 $-\text{O}-$ または $-\text{N}(\text{R}^4)-$ を表し、 R^4 は水素原子、アルキル基、またはシクロアルキル基を表す。

【0070】

式 (IV) ~ (VII) 中のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基の詳細については前記したのと同様である。また、これらの基は置換基を有していてもよいが、置換基としても前記したのと同様である。 40

尚、式 (VII) 中、 R^3 が表すアルキル基および該アラルキル基はそれぞれ途中に $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ を有していてもよい。

【0071】

本発明で用いられる (A1) および (A2) の樹脂は、上記のような繰り返し単位以外にも、更に樹脂の性能を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させても良い。

【0072】

使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロト 50

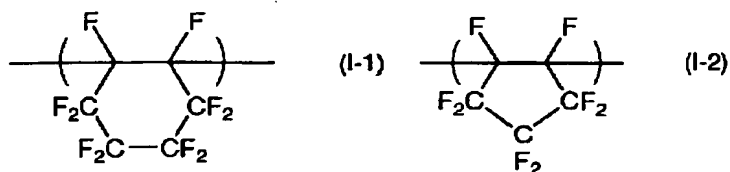
ン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0073】

以下に、一般式(I)で表される繰り返し単位の実例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0074】

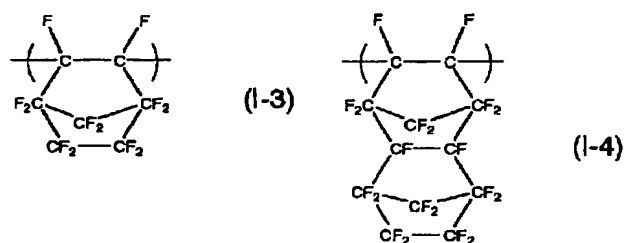
【化20】



10

【0075】

【化21】



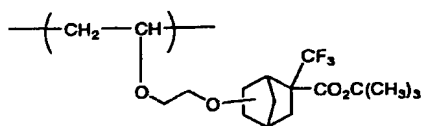
20

【0076】

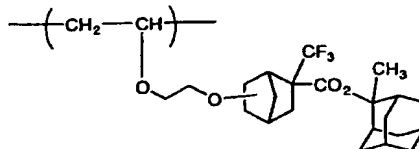
一般式(II)で表される繰り返し単位の実例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0077】

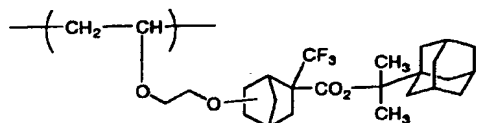
【化22】



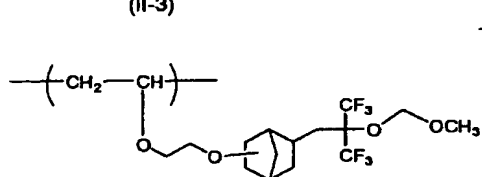
(II-1)



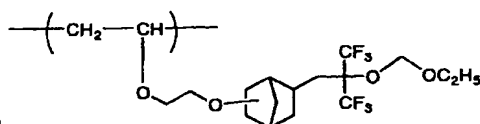
(II-2)



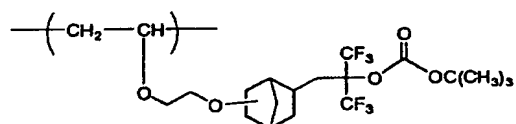
(II-3)



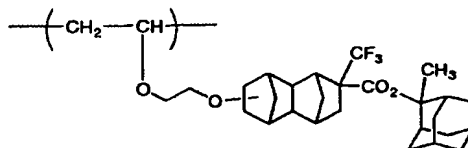
(II-4)



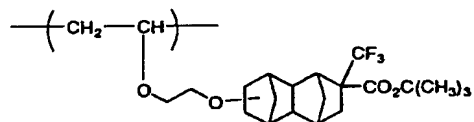
(II-5)



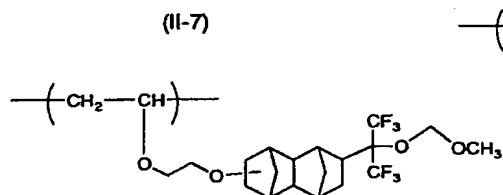
(II-6)



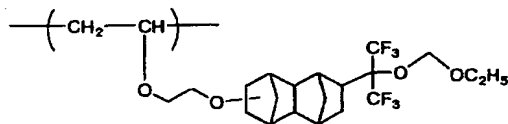
(II-8)



(II-7)



(II-9)



(II-10)

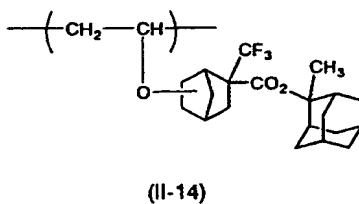
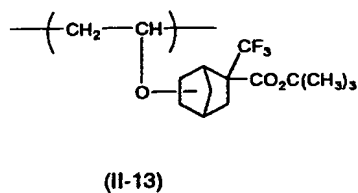
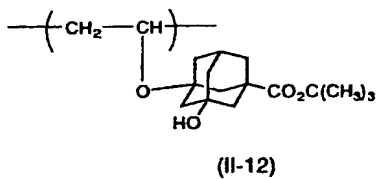
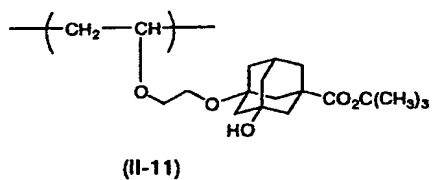
【 0 0 7 8 】
【 化 2 3 】

10

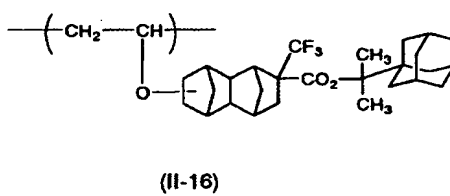
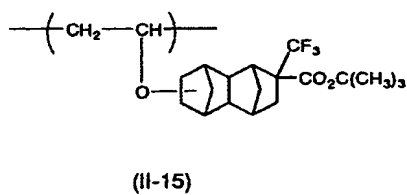
20

30

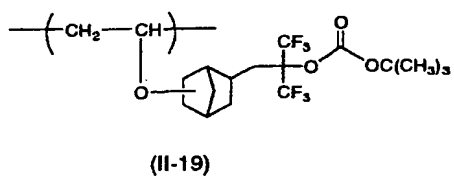
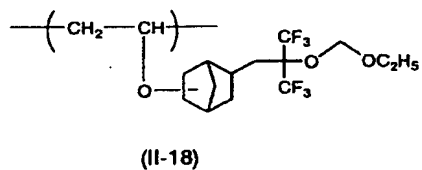
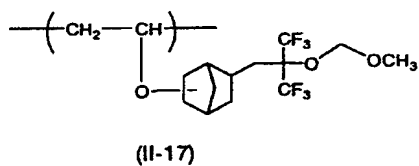
40



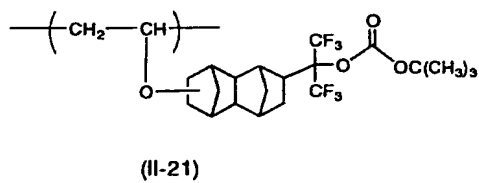
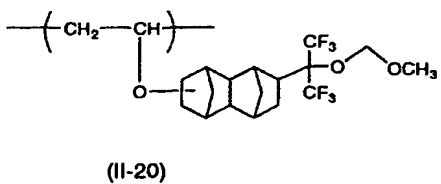
10



20

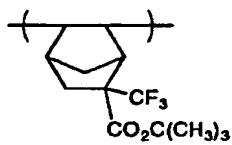


30

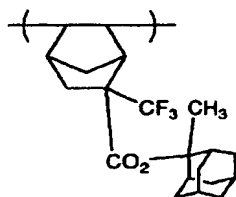


40

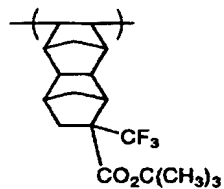
【 0 0 7 9 】
【 化 2 4 】



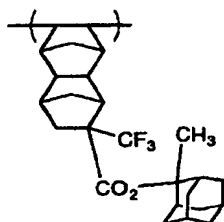
III-38



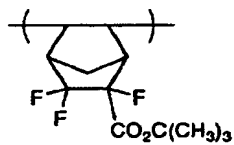
III-39



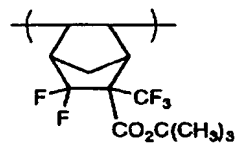
III-42



III-43



III-50



III-51

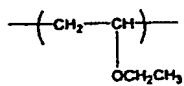
10

20

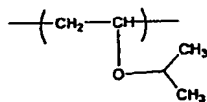
【0082】
一般式(1)で表される繰り返し単位の実例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0083】

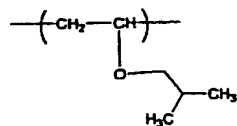
【化26】



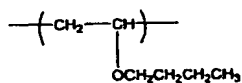
(1-1)



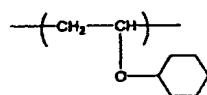
(1-2)



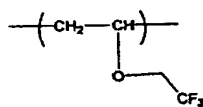
(1-3)



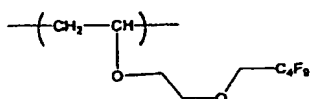
(1-4)



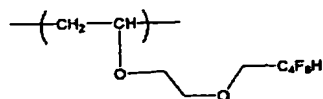
(1-5)



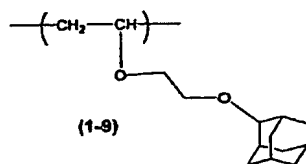
(1-6)



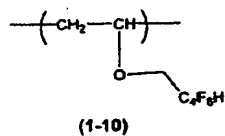
(1-7)



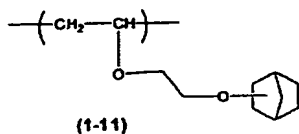
(1-8)



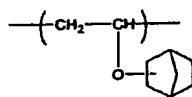
(1-9)



(1-10)



(1-11)



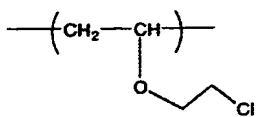
(1-12)

10

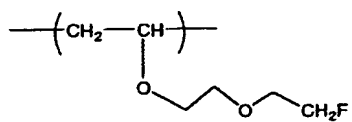
20

30

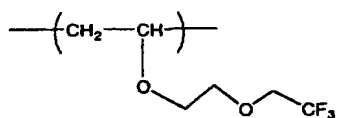
【0084】
【化27】



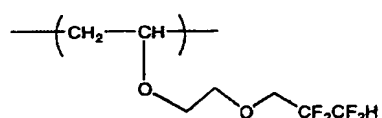
(1-13)



(1-14)

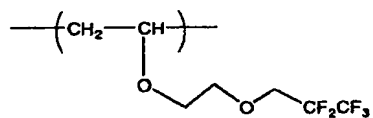


(1-15)

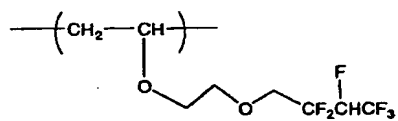


(1-16)

10

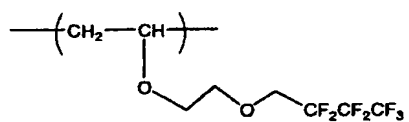


(1-17)

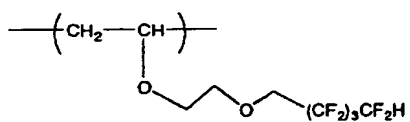


(1-18)

20



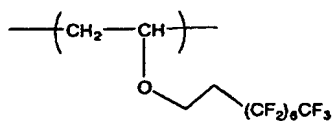
(1-19)



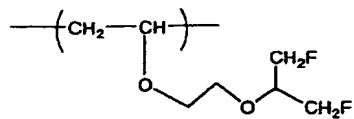
(1-20)

30

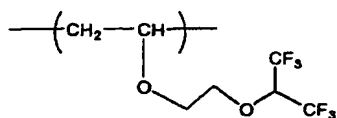
【 0 0 8 5 】
 【 化 2 8 】



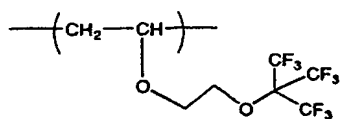
(1-21)



(1-22)



(1-23)



(1-24)

10

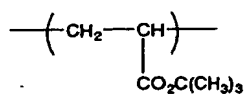
【0086】

一般式 (I I I a) ~ (I I I c) で表される繰り返し単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

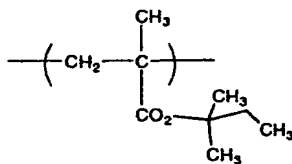
【0087】

【化29】

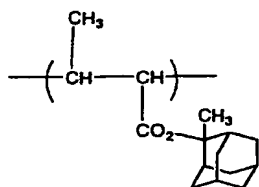
20



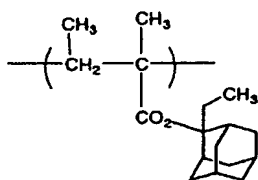
(III-1)



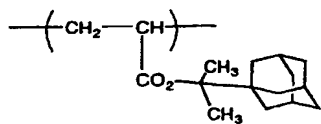
(III-2)



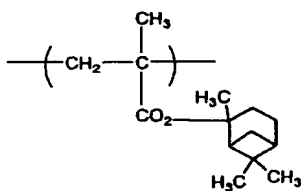
(III-3)



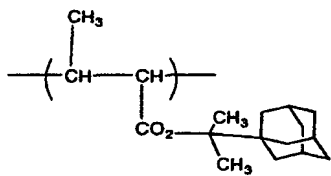
(III-4)



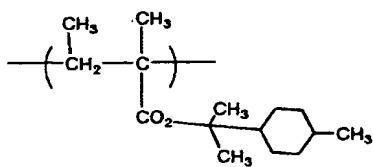
(III-5)



(III-6)

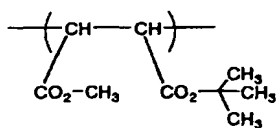


(III-7)

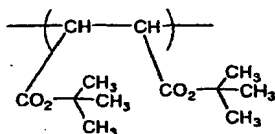


(III-8)

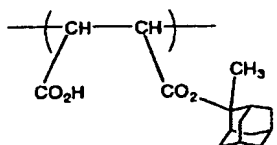
【0 0 8 8】
【化 3 0】



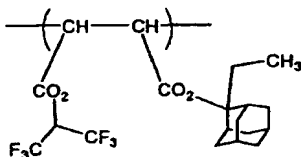
(III-9)



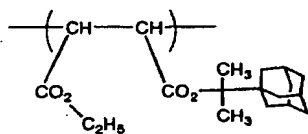
(III-10)



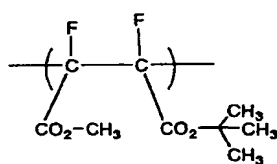
(III-11)



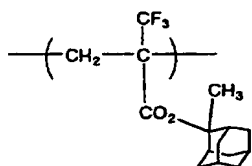
(III-12)



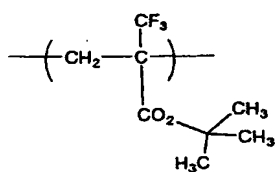
(III-13)



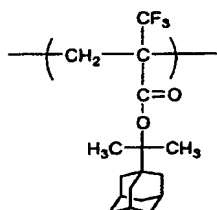
(III-14)



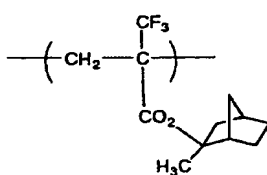
(III-15)



(III-16)



(III-17)



(III-18)

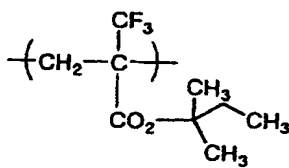
【 0 0 8 9 】
【 化 3 1 】

10

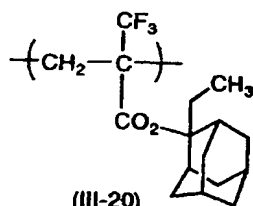
20

30

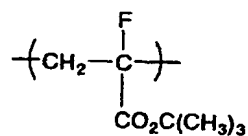
40



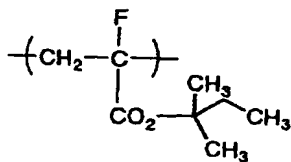
(III-19)



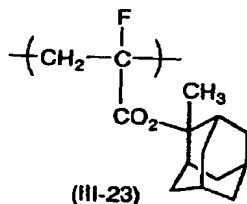
(III-20)



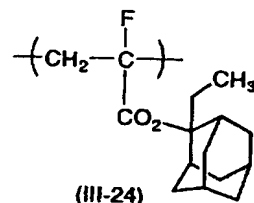
(III-21)



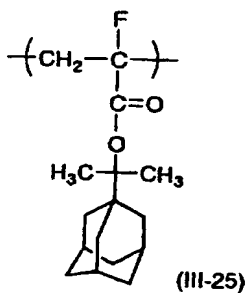
(III-22)



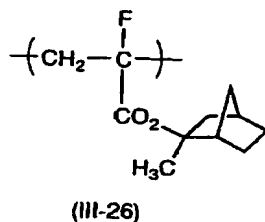
(III-23)



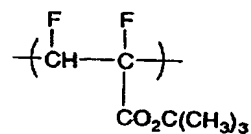
(III-24)



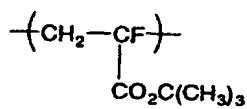
(III-25)



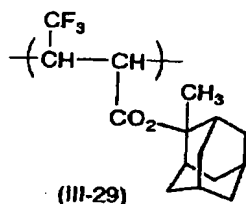
(III-26)



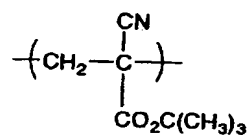
(III-27)



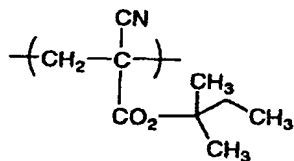
(III-28)



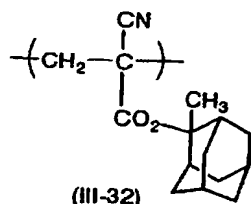
(III-29)



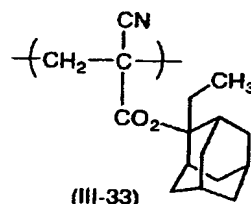
(III-30)



(III-31)



(III-32)



(III-33)

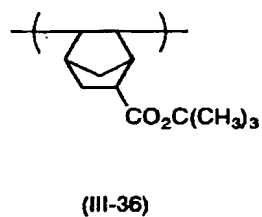
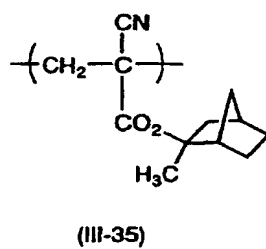
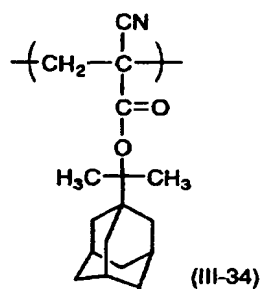
10

20

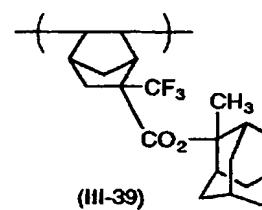
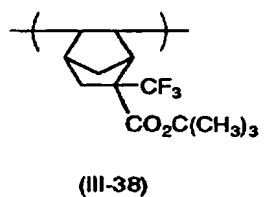
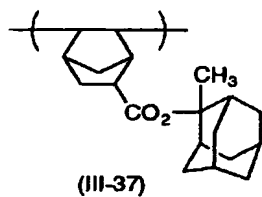
30

40

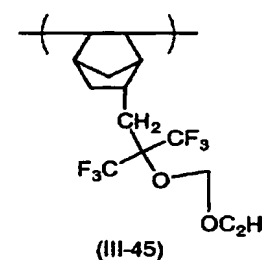
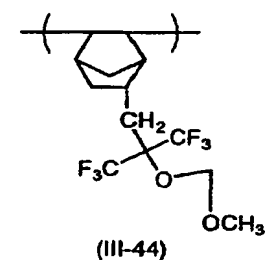
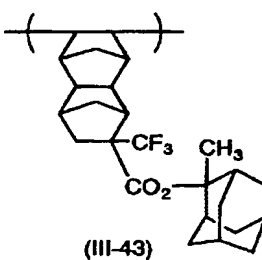
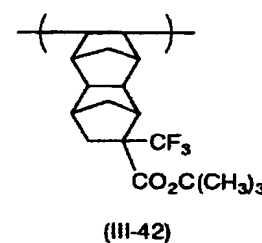
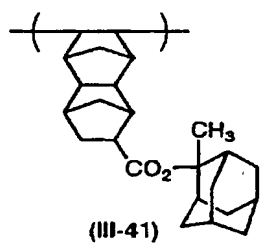
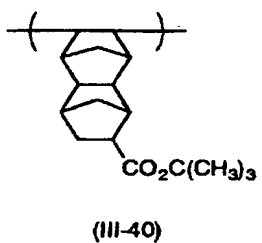
[0090]
[化32]



10

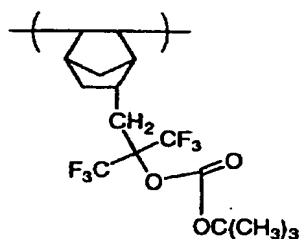


20

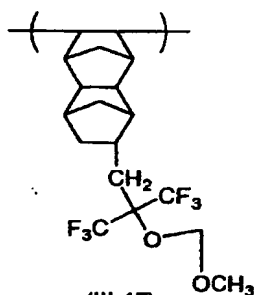


30

【 0 0 9 1 】
【 化 3 3 】

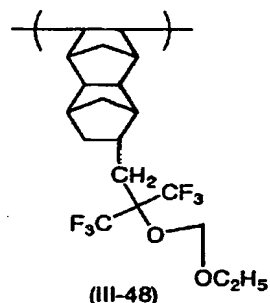


(III-46)

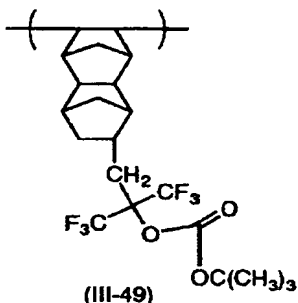


(III-47)

10



(III-48)



(III-49)

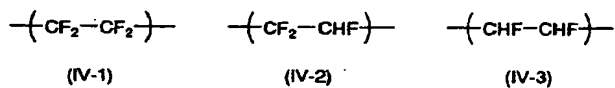
20

【0092】

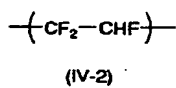
一般式 (I V) で表される繰り返し単位的具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0093】

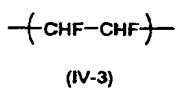
【化34】



(IV-1)

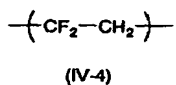


(IV-2)

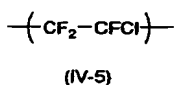


(IV-3)

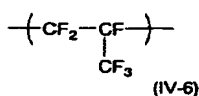
30



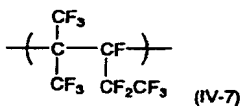
(IV-4)



(IV-5)



(IV-6)



(IV-7)

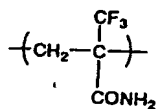
【0094】

40

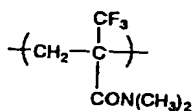
一般式 (V) で表される繰り返し単位的具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0095】

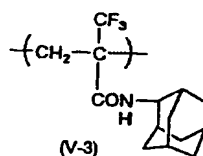
【化35】



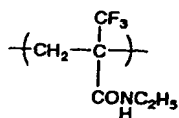
(V-1)



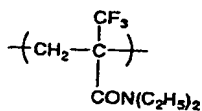
(V-2)



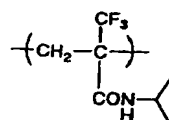
(V-3)



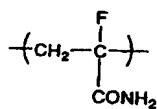
(V-4)



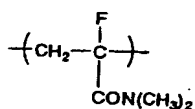
(V-5)



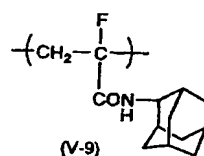
(V-6)



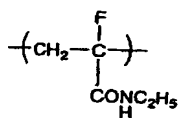
(V-7)



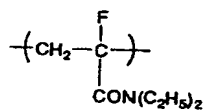
(V-8)



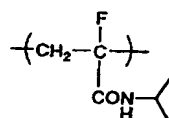
(V-9)



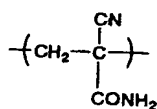
(V-10)



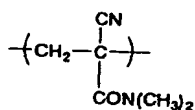
(V-11)



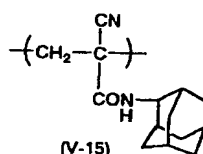
(V-12)



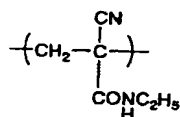
(V-13)



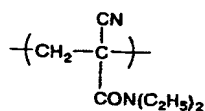
(V-14)



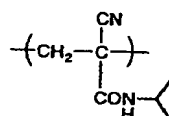
(V-15)



(V-16)



(V-17)



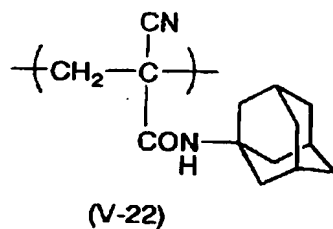
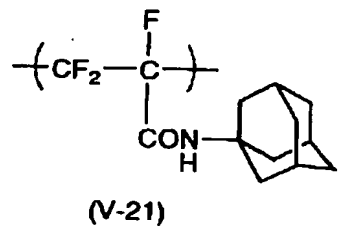
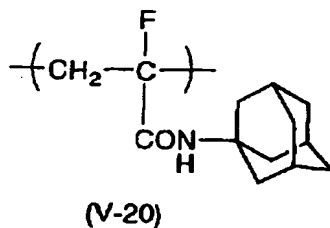
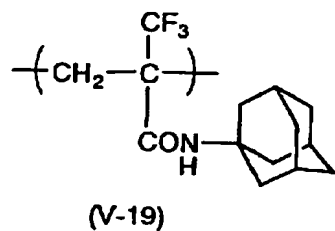
(V-18)

10

20

30

【 0 0 9 6 】
【 化 3 6 】



10

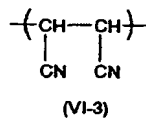
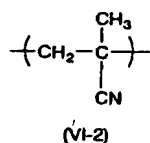
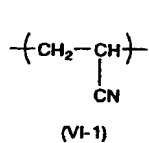
【0097】

一般式(VI)で表される繰り返し単位的具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

20

【0098】

【化37】



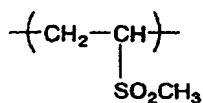
【0099】

30

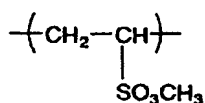
一般式(VII)で表される繰り返し単位的具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0100】

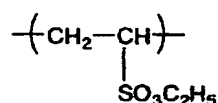
【化38】



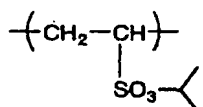
(VII-1)



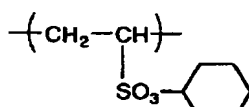
(VII-2)



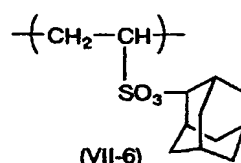
(VII-3)



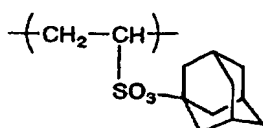
(VII-4)



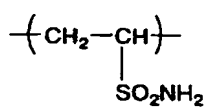
(VII-5)



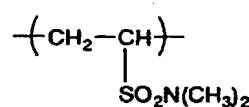
(VII-6)



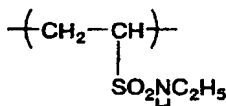
(VII-7)



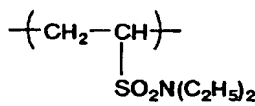
(VII-8)



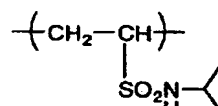
(VII-9)



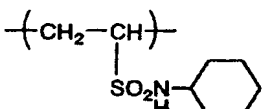
(VII-10)



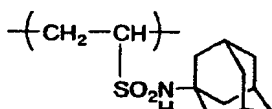
(VII-11)



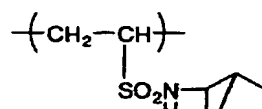
(VII-12)



(VII-13)



(VII-14)



(VII-15)

【0101】

上記具体例で表される繰り返し単位は、各々1種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

上記繰り返し単位を有する本発明において用いられる樹脂(A1)および(A2)の好ましい分子量は、重量平均で1,000~200,000であり、更に好ましくは3,000~200,000の範囲で使用される。最も好ましくは3,000より50,000である。分子量分布(分散度)は1~10であり、好ましくは1~3、更に好ましくは1~2の範囲のものが使用される。最も好ましくは1~1.7である。分子量分布の小さいものほど塗布性、感度、コントラストに優れる。本発明においては、分子量が1000以下の樹脂の割合が20%以下であることが好ましく、より好ましくは15%以下、さらに好ましくは10%以下である。また、樹脂(A)中の残存モノマーの割合は10%以下が好ましく、より好ましくは7%以下、さらに好ましくは5%以下である。

【0102】

本発明の組成物において、樹脂(A1)または(A2)の添加量は組成物の全固形分を基準として、一般的に50~99.5質量%、好ましくは60~98質量%、更に好ましくは65~95質量%の範囲で使用される。

【0103】

本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括あるいは反応途中で反応

10

20

30

40

50

容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような、各種モノマーを溶解させ得る溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は20質量%以上であり、好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上である。反応温度は10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃、さらに好ましくは50～100℃である。尚、モノマーによってはアニオン重合を利用した場合により好適に合成できる。重合法については、日本化学会編「実験化学講座28、高分子合成」（丸善）、日本化学会編「新実験化学講座19、高分子化学」（丸善）に記載されている。

【0104】

本発明において、(A1)または(A2)成分の樹脂中に含まれるNa、K、Ca、Fe、Mg等のメタル成分は少量であることが好ましい。具体的には、樹脂中に含まれるメタル種含有量が各300ppb以下であることが好ましく、より好ましくは200ppb以下、さらに好ましくは100ppb以下である。

【0105】

[2] B1およびB2成分

本発明のポジ型レジスト組成物は、活性光線または放射線、特にF₂エキシマレーザー光の照射により、有機スルホン酸を発生する化合物(B1成分)を含有し、特に(B1)成分が、活性光線または放射線の作用により少なくとも1つのフッ素原子を含有する有機スルホン酸を発生する化合物と、活性光線または放射線の作用によりフッ素原子を含有しない有機スルホン酸を発生する化合物をそれぞれ1種以上含有するのが好ましい。

【0106】

また、更に、(B2)成分活性光線または放射線の作用によりカルボン酸を発生する化合物を含有するのも好ましい。(B1)成分に対し、(B2)成分を組み合わせることで塗布性、コントラストを高めることができる。

【0107】

上記(B1)および(B2)の、有機スルホン酸およびカルボン酸は、脂肪族または芳香族のいずれでもよい。

(B1)成分の、スルホン酸は炭素数1～20であるのが好ましく、より好ましくは2～16であり、更に好ましくは3～12である。

【0108】

活性光線または放射線の照射により、酸を発生する化合物(B1成分)と(B2成分)は、一般に、活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物(光酸発生剤)として使用されているものから選択することができる。

即ち、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、F₂エキシマレーザー光、電子線、X線、分子線またはイオンビームにより酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0109】

このような化合物としては、たとえば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Neck

er et al, *Macromolecules*, 17, 2468 (1984)
、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4
、069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V.
Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31
(1988)、欧州特許第104,143号、同339,049号、同第410,201
号、特開平2-150848号、特開平2-296514号等に記載のヨードニウム塩
、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73
(1985)、J. V. Crivello et al., *J. Org. Chem.* 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26 (1986)、T. P. Gill et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007 (1980)、D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377 (1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化物、S. Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25, 753 (1987)、E. Reichmanis et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1 (1985)、Q. Q. Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317 (1987)、B. Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24) 2205 (1973)、D. H. R. Barton et al, *J. Chem Soc.*, 3571 (1965)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695 (1975)、M. Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445 (1975)、J. W. Walker et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170 (1988)、S. C. Busman et al, *J. Imaging Technol.*, 11(4), 191 (1985)、H. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001 (1988)、P. M. Collins et al, *J. Chem*

Soc., Chem. Commun., 532 (1972)、S. Haya
se et al, Macromolecules, 18, 1799 (1985)
、E. Reichmanis et al, J. Electrochem. So
c., Solid State Sci. Technol., 130 (6)、F.
M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 20
01 (1988)、欧州特許第0290, 750号、同046, 083号、同156, 5
35号、同271, 851号、同0, 388, 343号、米国特許第3, 901, 710
号、同4, 181, 531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022
号等に記載の0-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA e
t al, Polymer Preprints Japan, 35 (8)、G. 10
Berneret al, J. Rad. Curing, 13 (4)、W. J
Mijs et al, Coating Technol., 55 (697),
45 (1983)、Akzo、H. Adachi et al, Polymer
Preprints, Japan, 37 (3)、欧州特許第0199, 672号、同
84515号、同044, 115号、同618, 564号、同0101, 122号、米国
特許第4, 371, 605号、同4, 431, 774 号、特開昭64-18143号、
特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート
等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等
に記載のジスルホン化合物等を挙げることができる。

【0110】

20

B1成分とB2成分の組み合わせとしては、好ましくは、以下の組み合わせを挙げること
ができる。

【0111】

B1成分として、活性光線または放射線の照射により、少なくとも1つのフッ素原子で置
換された脂肪族あるいは芳香族のスルホン酸を発生する化合物と、アニオンとしてフッ素
原子を含有しない脂肪族あるいは芳香族のスルホン酸を発生する化合物、

B2成分として、フッ素原子を有していてもよい脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸を有
するイオン性化合物である組み合わせ。

【0112】

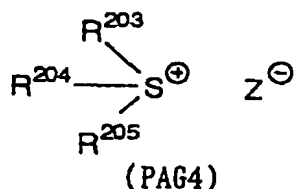
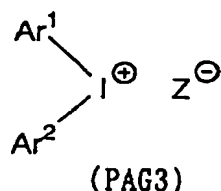
〔a〕活性光線または放射線の照射によりフッ素含有スルホン酸を発生する化合物（およ
びアニオンとしてフッ素含有スルホン酸を有するイオン性化合物）について説明する。 30

【0113】

例えば、下記の一般式（PAG3）で表されるヨードニウム塩、または一般式（PAG4
）で表されるスルホニウム塩を挙げることができる。

【0114】

〔化39〕



40

【0115】

式中、 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基
を示す。

Z^- は、少なくとも1つのフッ素原子を有するスルホン酸アニオンを示す。

また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つおよび Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結 50

合または置換基を介して結合してもよい。

【0116】

Ar^1 、 Ar^2 、 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} としてのアリール基としては、好ましくは、炭素数6～14のアリール基、アルキル基としては、好ましくは炭素数1～8のアルキル基である。

好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～9のアルコシカルボニル基、炭素数2～9のアルキルカルボニルアミノ基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子およびフェニルチオ基であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数5～14のアリール基、炭素数6～15のアリールカルボニル基、カルボキシ基およびハロゲン原子を挙げることができる。 10

【0117】

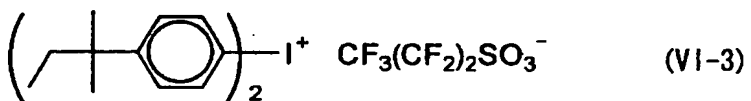
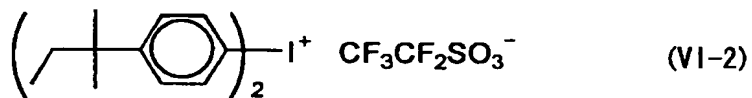
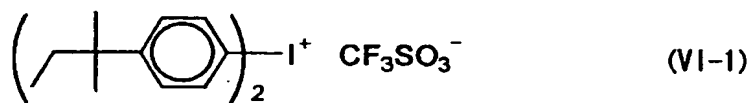
Z^- のスルホン酸アニオンとしては、好ましくは、少なくとも1つのフッ素原子を有する炭素数1～20の脂肪族炭化水素および炭素数5～20の芳香族炭化水素を挙げることができる。これらは置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、炭素数1～10のフッ素置換していてもよいアルコキシ基、炭素数2～11のフッ素置換していてもよいアルコシカルボニル基、フェニルアミノ基、フェニルカルボニル基、ハロゲン原子、水酸基を挙げることができる。芳香族炭化水素に対しては、さらに炭素数1～15のアルキル基を挙げることができる。

【0118】

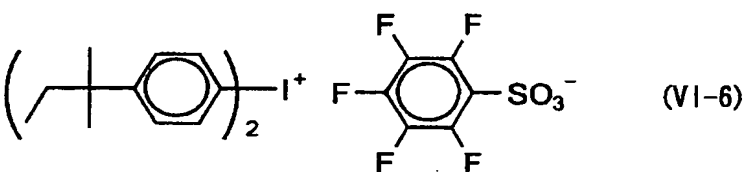
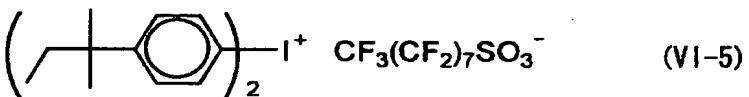
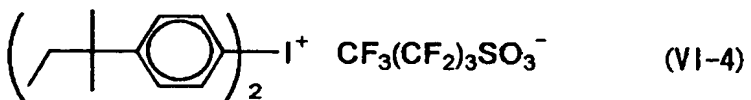
以下に具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0119】

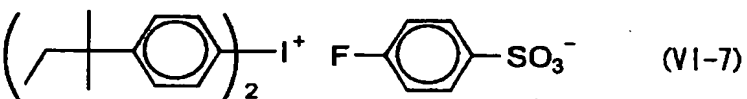
【化40】



10

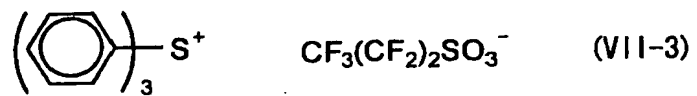
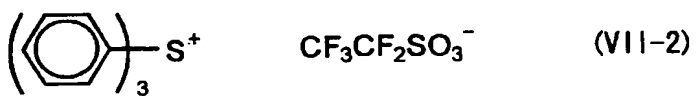
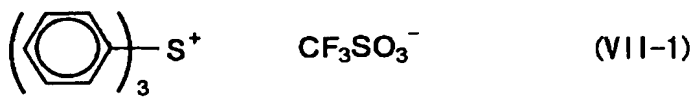


20

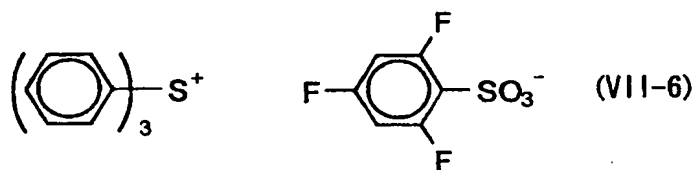
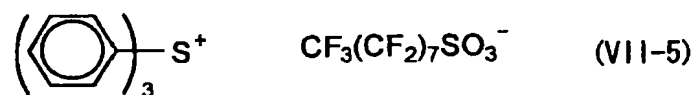
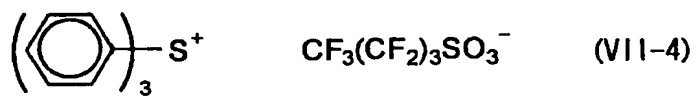


【 0 1 2 0 】
【 化 4 1 】

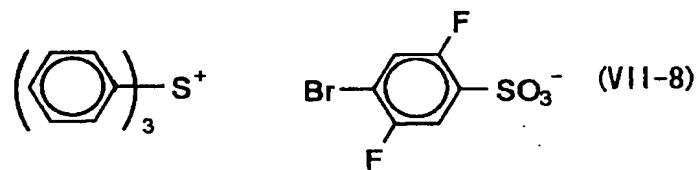
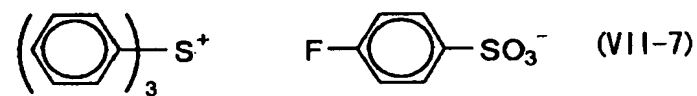
30



10

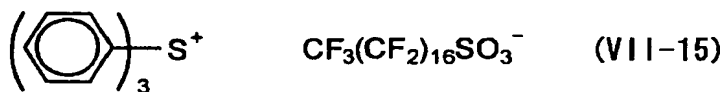
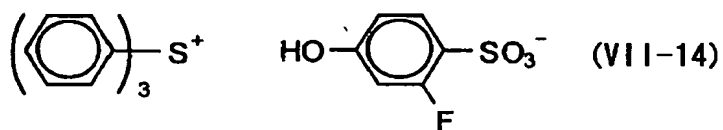
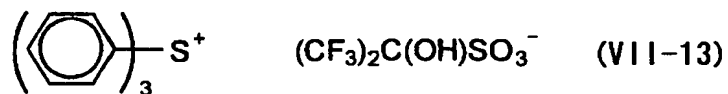
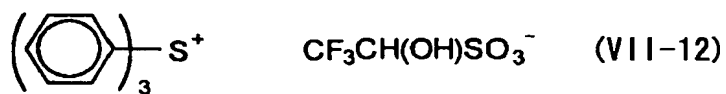
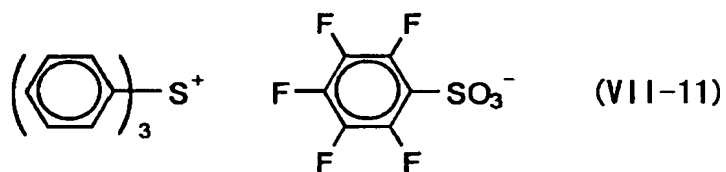
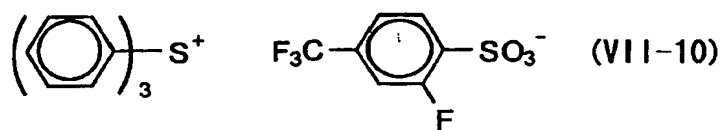
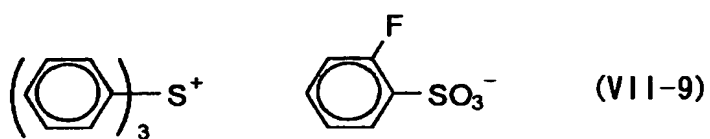


20



30

【0 1 2 1】
【化 4 2】

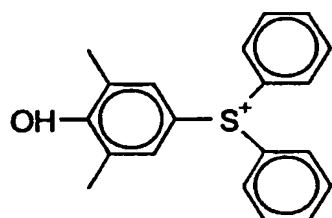
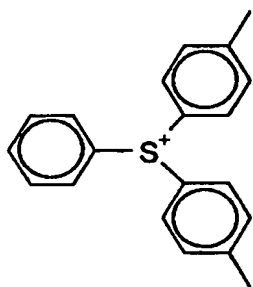


10

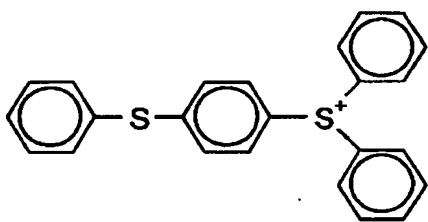
20

30

【 0 1 2 2 】
【 化 4 3 】

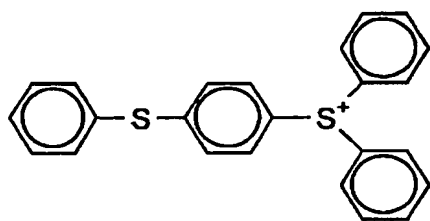

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3^-$ (VII-16)

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$ (VII-17)

10

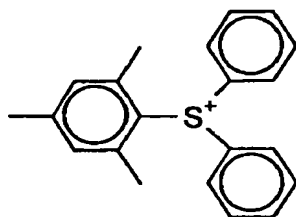

 CF_3SO_3^- (VII-18)

20

【0 1 2 3】
【化 4 4】

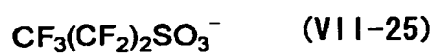
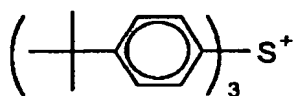
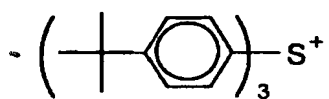
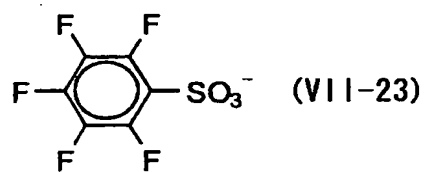
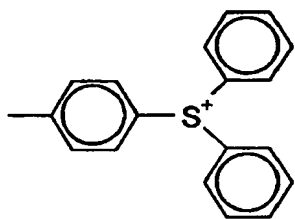
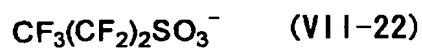
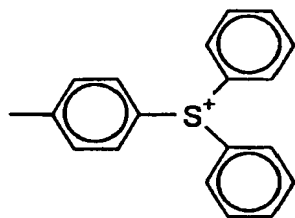
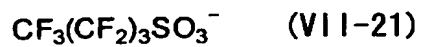
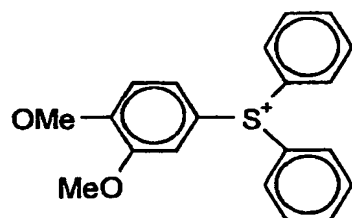

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$ (VII-19)

30


 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3^-$ (VII-20)

40

【0 1 2 4】
【化 4 5】

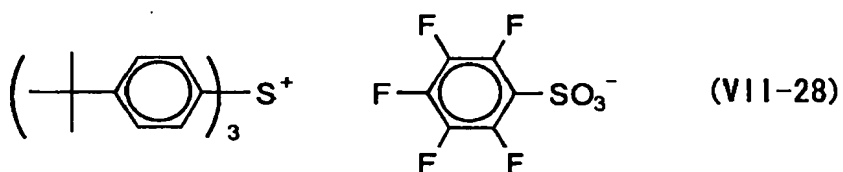
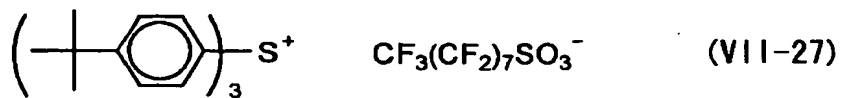
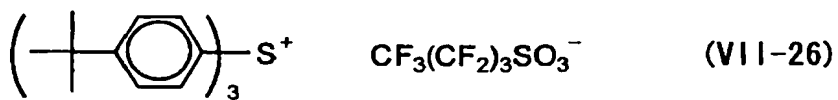


10

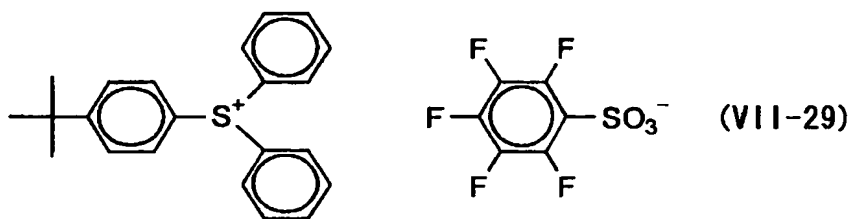
20

30

【 0 1 2 5 】
【 化 4 6 】



10

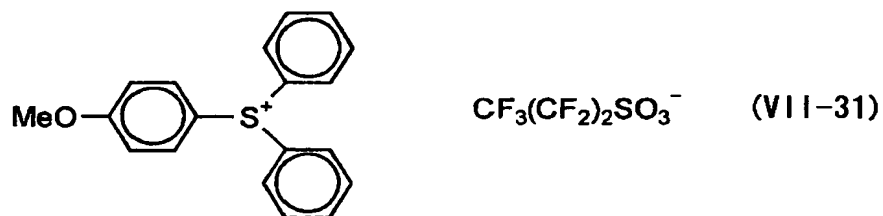


20

【0 1 2 6】
【化 4 7】

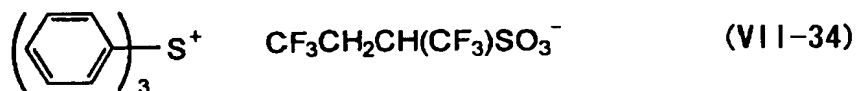
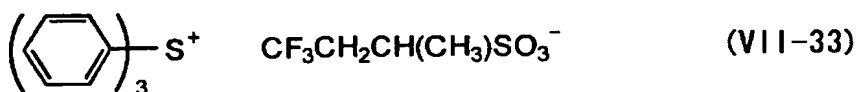
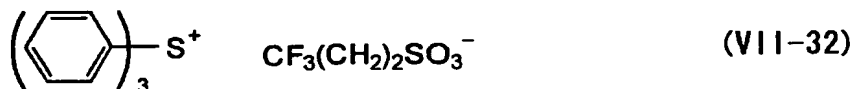


30

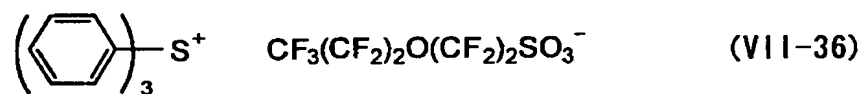
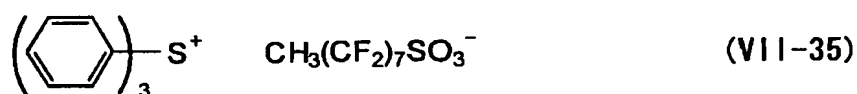


40

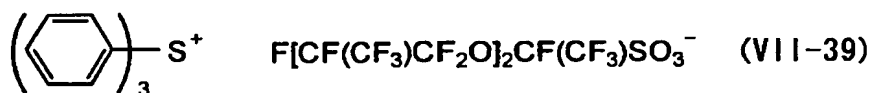
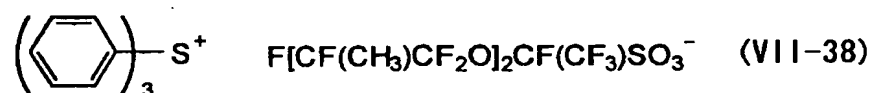
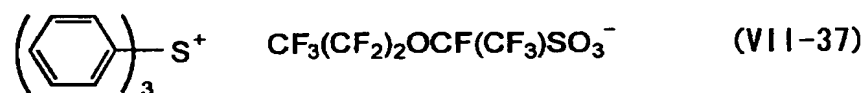
【0 1 2 7】
【化 4 8】



10



20



30

【0128】

〔b〕 活性光線または放射線の照射によりフッ素非含有スルホン酸を発生する化合物およびアニオンとしてフッ素非含有スルホン酸を有するイオン性化合物として、例えば、先の一般式（PAG3）および（PAG4）において、 Z^- がフッ素原子を有しないスルホン酸アニオンであるヨードニウム塩およびスルホニウム塩を挙げることができる。

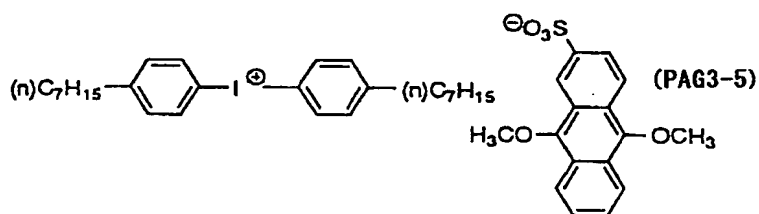
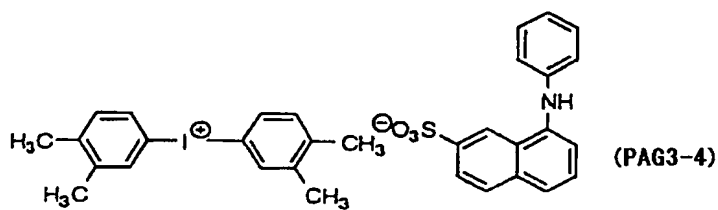
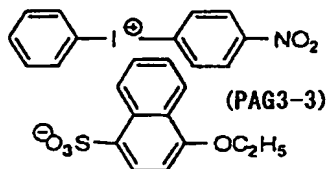
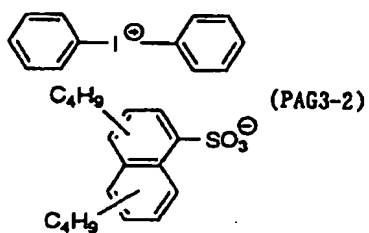
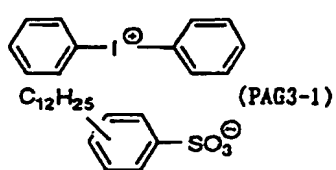
【0129】

40

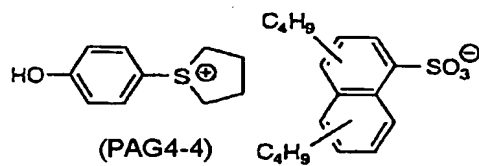
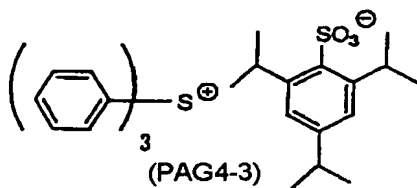
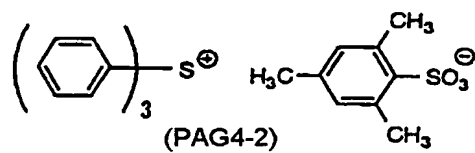
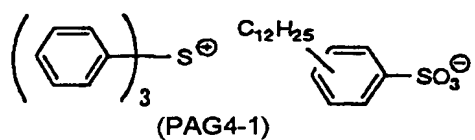
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0130】

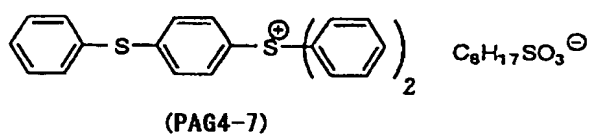
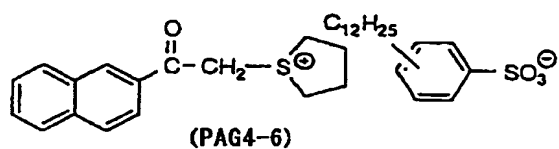
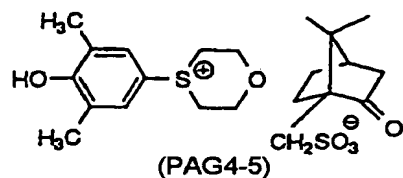
【化49】



【0 1 3 1】
【化 5 0】

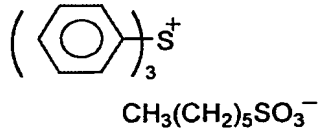


【0 1 3 2】
【化 5 1】

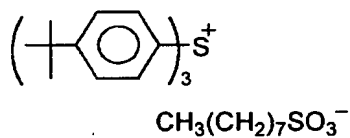


【0133】
【化52】

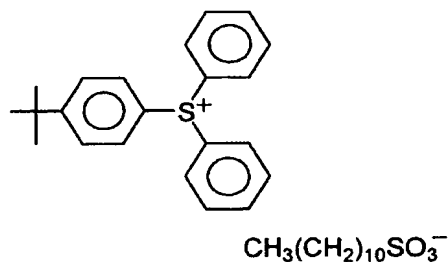
(PAG4-8)



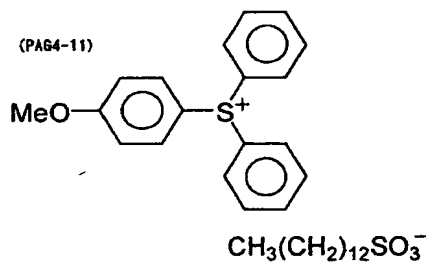
(PAG4-9)



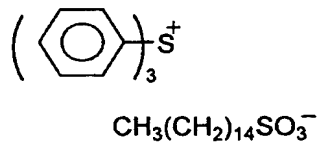
(PAG4-10)



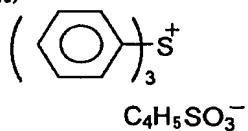
(PAG4-11)



(PAG4-12)



(PAG4-13)



10

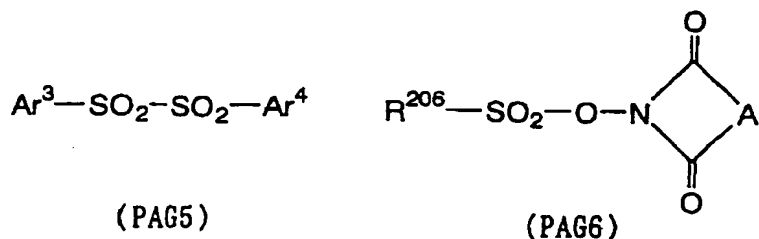
20

30

40

【0134】
また、下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体または一般式 (PAG6) で表されるイミノスルホネート誘導体も挙げることができる。

【0135】
【化53】



【0136】

10

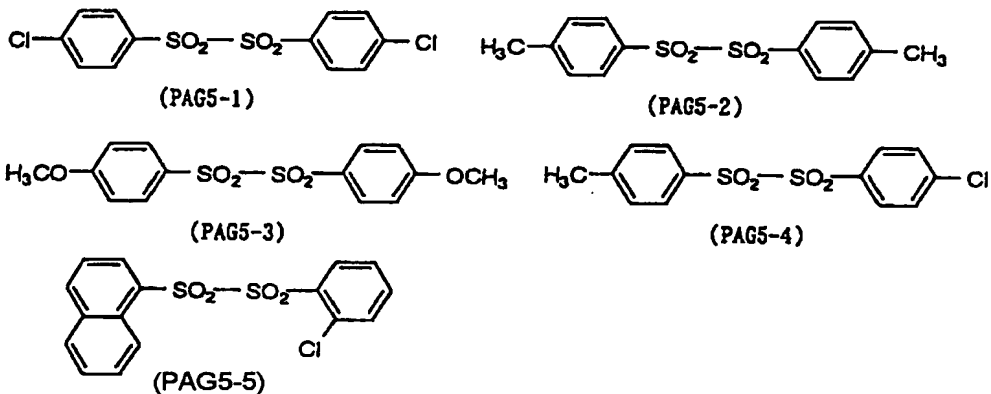
式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

【0137】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0138】

【化54】

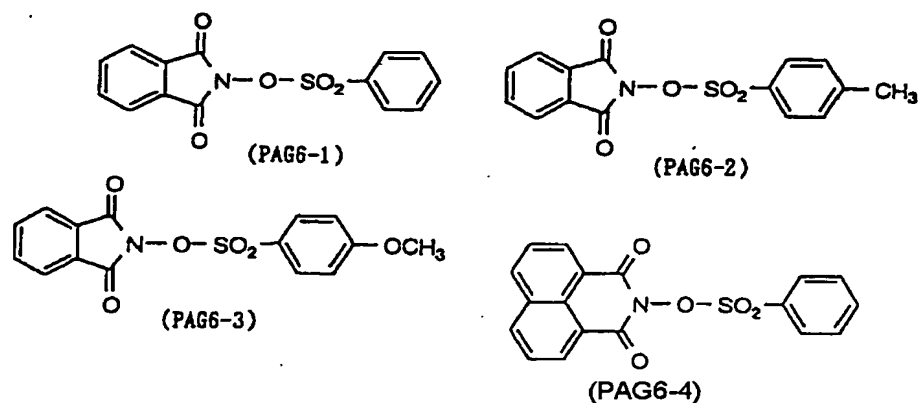


20

【0139】

30

【化55】



40

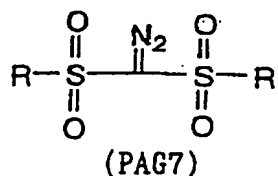
【0140】

また、下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾジスルホン誘導体を挙げる事ができる。

【0141】

50

【化56】



【0142】

式中、Rは、直鎖、分岐または環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

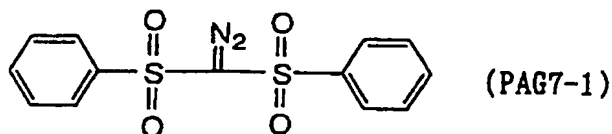
10

【0143】

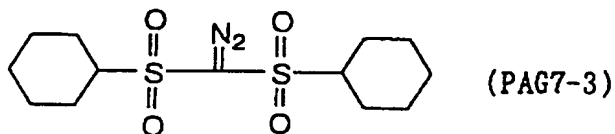
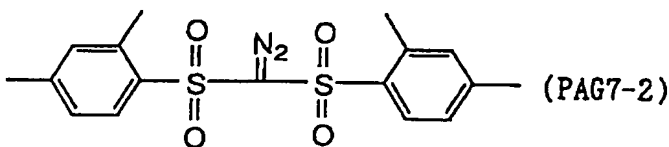
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0144】

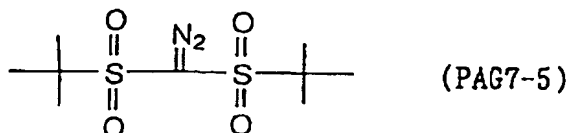
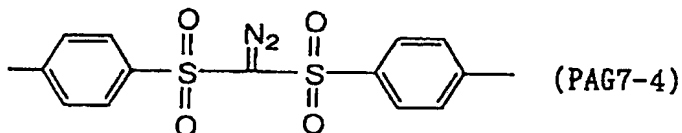
【化57】



20



30



40

【0145】

上記〔a〕および〔b〕で説明した化合物は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得られたヨードニウム塩を対応するスルホン酸に塩交換することにより合成可能である。

また、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬と置換または無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換または無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸／五酸化二リンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成で

50

きる。

塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてスルホン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるスルホン酸あるいはスルホン酸塩は、市販のものを用いるか、あるいは市販のスルホン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。

【0146】

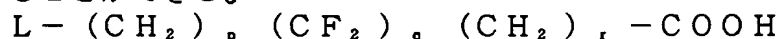
〔c〕 活性光線または放射線の照射によりフッ素含有カルボン酸を発生する化合物およびアニオンとしてフッ素含有カルボン酸を有するイオン性化合物について説明する。

【0147】

フッ素置換された脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸、イソ酪酸、バレリアン酸、トリメチル酢酸、カプロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カブリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸等の脂肪族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。これらは、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子を置換基として有していてもよい。また、その脂肪族鎖の中に酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、カルボキシ基、スルホニル基などの連結基を含んでいるものが好ましい。

【0148】

好ましいフッ素置換された脂肪族カルボン酸として、下記の一般式で表されるものを挙げることができる。



【0149】

一般式中、Lは、水素原子またはフッ素原子を表す。pおよびrは、各々独立に0～15の整数、qは1～15の整数を表す。この一般式におけるアルキル鎖の水素原子またはフッ素原子は、フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基（好ましくは炭素数1～5）、フッ素原子で置換されていてもよいアルコキシ基（好ましくは炭素数1～5）、または、水酸基で置換されていてもよい。

上記フッ素置換された脂肪族カルボン酸としては、好ましくはその炭素数が2～20、より好ましくは4～20である飽和脂肪族カルボン酸のフッ素置換物であることが好ましい。この炭素数を4個以上とすることで、発生するカルボン酸分解性の拡散性が低下し、露光から後加熱までの経時による線幅変化をより抑制できる。なかでも、炭素数4～18個の直鎖または分岐飽和脂肪族カルボン酸のフッ素置換物が好ましい。

【0150】

また、上記フッ素置換された芳香族カルボン酸としては、炭素数が7～20、より好ましくは7～15であり、更に好ましくは7～11である芳香族カルボン酸のフッ素置換物であることが好ましい。具体的には、安息香酸、置換安息香酸、ナフトエ酸、置換ナフトエ酸、アントラセンカルボン酸、置換アントラセンカルボン酸（ここで、置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、アリール基、アシル基、アシルオキシ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基が挙げられる）等の芳香族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。なかでも、安息香酸、置換安息香酸のフッ素置換物が好ましい。

【0151】

これらフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸は、カルボキシ基以外の骨格に存在する水素原子の1個以上がフッ素原子で置換されたものであり、特に好ましくはカルボキシ基以外の骨格に存在する水素原子すべてがフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸（パーフルオロ飽和脂肪族カルボン酸あるいはパーフルオロ芳香族カルボン酸）である。これにより、感度が一層優れるようになる。

【0152】

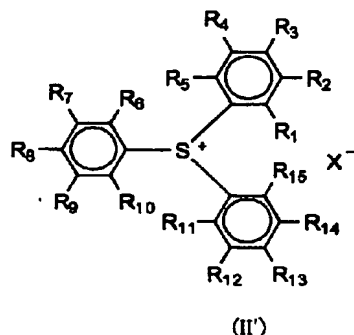
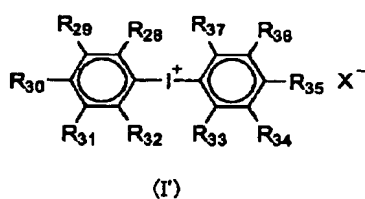
好ましくは、上記のようなフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンをカウンターアニオンとして有するオニウム塩化合物（スルホニウム塩、ヨードニウム塩等）、カルボン酸エステル基を有するイミドカルボキシレート化合物あるいはニ

トロペンジルエステル化合物等が挙げられる。

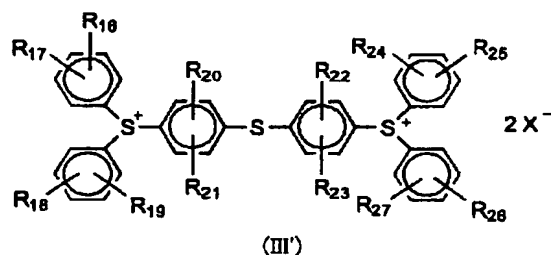
より好ましくは下記一般式 (I') ~ (III') で表される化合物が挙げられる。これにより、感度、解像力、露光マージンが一層優れるようになる。この化合物に活性光線または放射線を照射することより、下記一般式 (I') ~ (III') の X⁻ に相当する少なくとも1つのフッ素原子で置換された飽和脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸を発生し、光酸発生剤として機能する。

【0153】

【化58】



10



20

【0154】

(上記式中、R₁ ~ R₃₇ は、各々独立に、水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または -S-R₃₈ 基を表す。ここで R₃₈ は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。X⁻ は、少なくとも1つのフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンである。)

X⁻ は、好ましくはパーフルオロ脂肪族カルボン酸あるいはパーフルオロ芳香族カルボン酸のアニオンであり、特に好ましくは炭素数4個以上のフッ素置換アルキルカルボン酸のアニオンである。

【0155】

上記一般式 (I') ~ (III') における、R₁ ~ R₃₈ の直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3~8個のものが挙げられる。

R₁ ~ R₃₇ のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。

R₁ ~ R₃₇ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

R₃₈ のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基等の炭素数6~14個のものが挙げられる。アリール基は置換基を有してもよい。

これらの置換基として好ましくは、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子 (フッ

40

50

素原子、塩素原子、酸素原子)、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0156】

本発明で使用する一般式(I')～(III')で表されるヨードニウム化合物あるいはスルホニウム化合物は、その対アニオンX⁻として、少なくとも1つのフッ素原子で置換された飽和脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンを有する。これらのアニオンは、該カルボン酸(—COOH)の水素原子が離脱したアニオン(—COO⁻)である。

【0157】

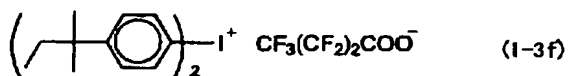
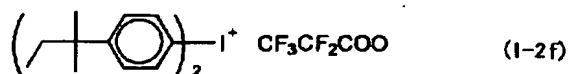
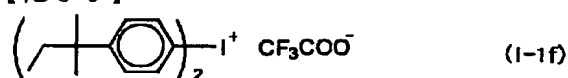
以下に、具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

10

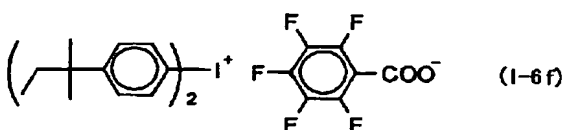
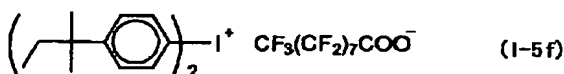
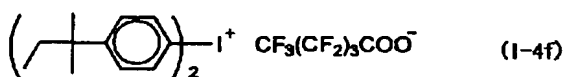
一般式(I')で表される光酸発生剤の具体例(I-1f)～(I-6f)：

【0158】

【化59】



20



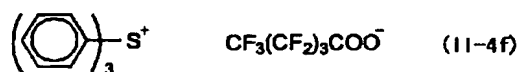
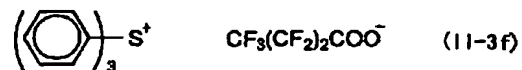
30

【0159】

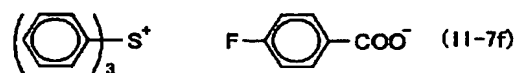
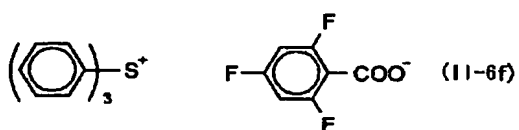
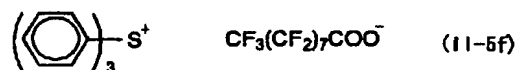
一般式(II')で表される光酸発生剤の具体例(II-1f)～(II-13f)：

【0160】

【化60】



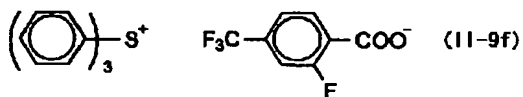
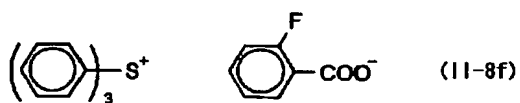
10



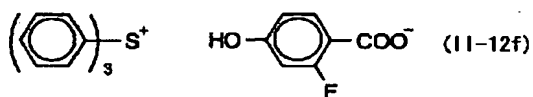
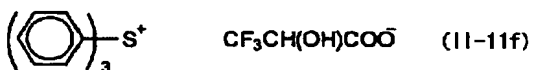
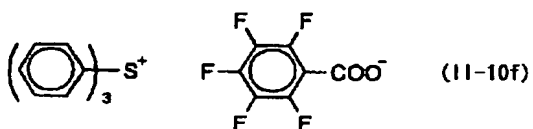
20

【0161】

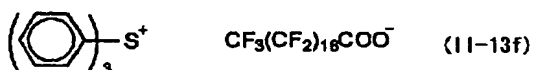
【化61】



30



40

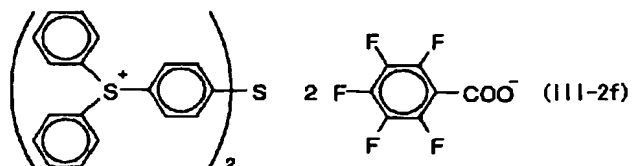
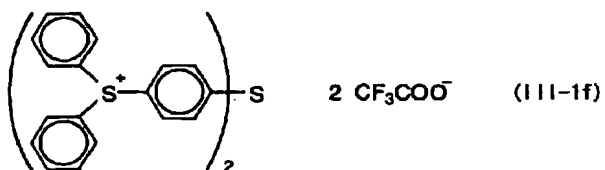


【0162】

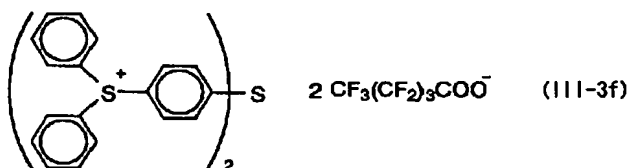
一般式 (III') で表される光酸発生剤の具体例 (III-1f) ~ (III-3f)

【0163】

【化62】



10



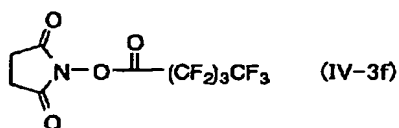
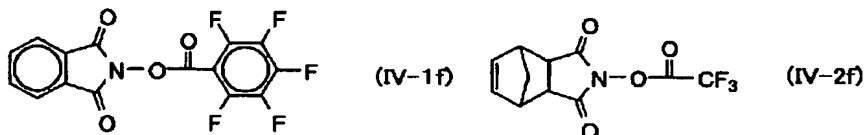
【0164】

20

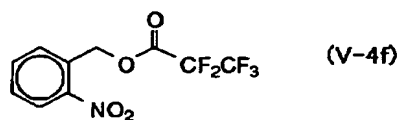
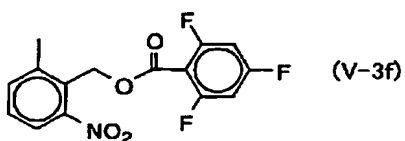
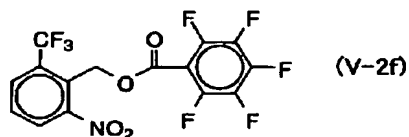
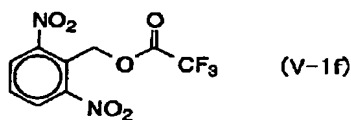
その他の光酸発生剤の具体例 (IV-1f) ~ (V-4f) :

【0165】

【化63】



30



40

【0166】

上記一般式 (I') で表される化合物は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得られたヨードニウム塩を対応するカルボン酸に塩交換することにより合成可能である。

一般式 (II')、一般式 (III') で表される化合物は、例えば、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬と置換または無置換のフェニルスルホキシ

50

ドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するカルボン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換または無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸／五酸化二リンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。

塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてカルボン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるカルボン酸あるいはカルボン酸塩は、市販のものを用いるか、あるいは市販のカルボン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。

【0167】

10

アニオン部分としてのフッ素置換されたカルボン酸は、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）もしくはオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれるものを用いたものも好ましい。これらのフルオロ脂肪族化合物の製造法に関しては、例えば、「フッ素化合物の合成と機能」（監修：石川延男、発行：株式会社シーエムシー、1987）の117～118ページや、「Chemistry of Organic Fluorine Compounds II」（Monograph 187, Ed by Milos Hudlicky and Attila E. Pavlath, American Chemical Society 1995）の747～752ページに記載されている。テロメリゼーション法とは、沃化物等の連鎖移動常数の大きいアルキルハライドをテロゲンとして、テトラフルオロエチレン等のフッ素含有ビニル化合物のラジカル重合を行い、テロマーを合成する方法である（Scheme-1に例を示した）。テロマー法による合成においては炭素鎖長の異なる複数の化合物の混合物が得られるが、これを混合物のまま使用してもよいし、精製して用いてもよい。

20

【0168】

〔d〕 活性光線または放射線の照射によりフッ素非含有カルボン酸を発生する化合物およびアニオンとしてフッ素非含有カルボン酸を有するイオン性化合物の具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

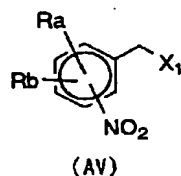
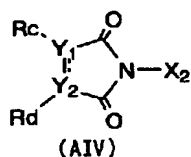
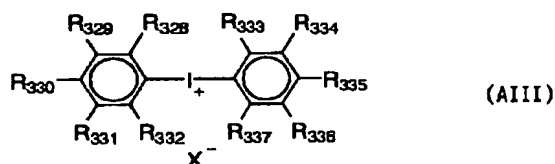
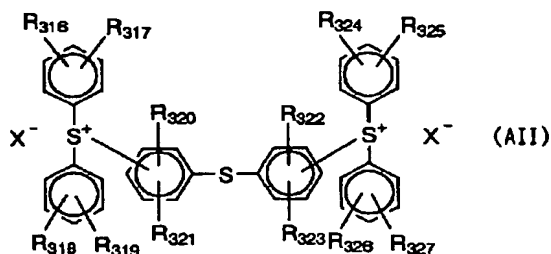
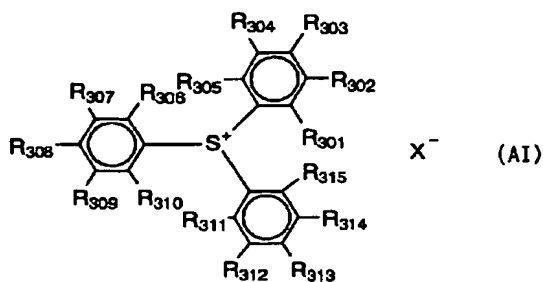
【0169】

例えば、下記一般式（A I）～（A V）で示される化合物を挙げるることができる。

30

【0170】

【化64】

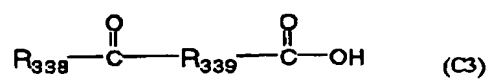
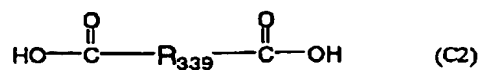
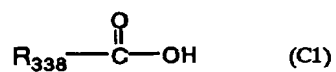


【0171】

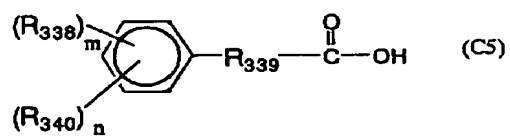
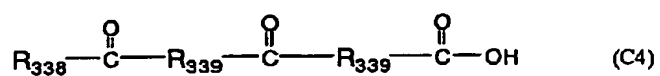
上記式において、 $R_{301} \sim R_{337}$ は、各々独立に水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または $-S-R_0$ 基を表す。 R_0 は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。上記式 (AV) 中の R_a 、 R_b は、各々独立に水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、アルコキシ基を表す。また、上記式 (AIV) 中の R_c 、 R_d は、各々独立にハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基またはアリール基を表す。 R_c と R_d とが結合して芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素（これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでもよい）を形成してもよい。 Y_1 、 Y_2 は、炭素原子を表し、 Y_1-Y_2 結合は、単結合でも2重結合でもよい。上記 X^- は、下記式で示されるカルボン酸化合物がアニオンになったものを表す。 X_1 、 X_2 は、各々独立に、下記式で示されるカルボン酸化合物がカルボキシル基部分でエステル基となったものを表す。

【0172】

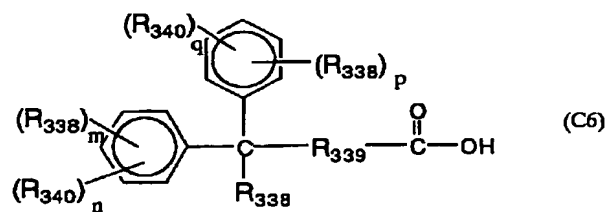
【化65】



10

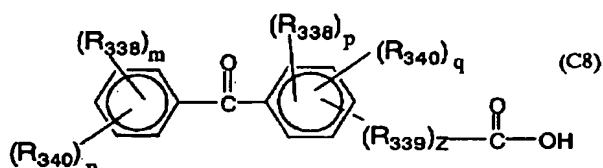
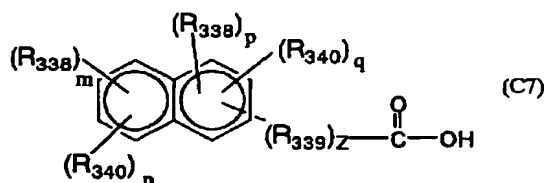


20

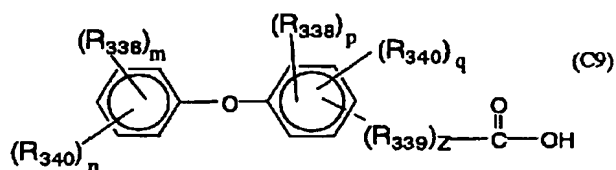


【 0 1 7 3 】
【 1 6 6 6 】

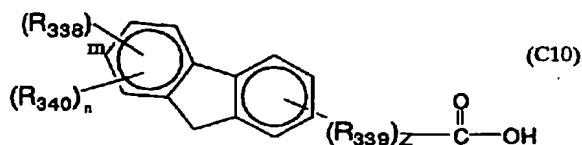
30



10



20



【0174】

上記式中、 R_{338} は、炭素数1～30の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基（ここで、アルキル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでもよい）、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシル基、前記アルキル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および／または水酸基で置換された基、前記アルケニル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および／または水酸基で置換された基、あるいは炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基を示す。ここで、アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

30

【0175】

R_{339} は、単結合あるいは、炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレン基（ここで、アルキレン基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでもよい）、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基、前記アルキレン基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および／または水酸基で置換された基、前記アルケニレン基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された基、あるいは炭素数2～20のアルコキアルキレン基を示し、複数存在する R_{338} 、 R_{339} は相互に同一でも異なってもよい。

40

【0176】

R_{340} は水酸基またはハロゲン原子を示し、複数存在する R_{340} は相互に同一でも異なってもよい。 m 、 n 、 p および q は各々独立に、0～3の整数で、 $m+n \leq 5$ 、 $p+q \leq 5$ である。 z は0または1である。

【0177】

50

前記一般式 (A I) ~ (A V) における、 $R_{3,0,1} \sim R_{3,3,7}$ 、 $R a$ 、 $R b$ 、 $R c$ 、 $R d$ 、 R_0 における直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基のような炭素数 1 ~ 4 個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数 3 ~ 8 個のものが挙げられる。

$R_{3,0,1} \sim R_{3,3,7}$ 、 $R a$ 、 $R b$ のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 t -ブトキシ基のような炭素数 1 ~ 4 個のものが挙げられる。

$R_{3,0,1} \sim R_{3,3,7}$ 、 $R a$ 、 $R b$ 、 $R c$ 、 $R d$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

R_0 、 $R c$ 、 $R d$ のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 14 個のものが挙げられる。

これらの置換基として好ましくは、炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、炭素数 6 ~ 10 個のアリール基、炭素数 2 ~ 6 個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0178】

$R c$ と $R d$ とが結合して形成する、芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素（これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）としては、ベンゼン構造、ナフタレン構造、シクロヘキササン構造、ノルボルネン構造、オキサビシクロ構造等が挙げられる。

【0179】

本発明で使用され得る一般式 (A I) ~ (A I I I) で表されるスルホニウム、ヨードニウム化合物は、その対アニオン X^- として、上記式 (C 1) ~ (C 10) で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも 1 種の化合物のカルボキシ基 ($-COOH$) がアニオン ($-COO^-$) となったものを含む。

本発明で使用される一般式 (A I V) ~ (A V) で表される化合物は、置換基 X_1 、 X_2 として、上記式 (C 1) ~ (C 10) で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも 1 種の化合物のカルボキシ基 ($-COOH$) がエステル基 ($-COO-$) となった置換基を含む。

【0180】

$R_{3,3,3}$ における、炭素数 1 ~ 30 の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基（ここで、アルキル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ドデシル、1-エトキシエチル、アダマンチル等が挙げられる。

炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基としては、エテニル、プロペニル、イソプロペニル、シクロヘキセン等が挙げられる。

炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基としては、アセチレン、プロペニレン等が挙げられる。

炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ、イソブトキシ、ドデシルオキシ等が挙げられる。

炭素数 6 ~ 20 の置換もしくは非置換のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル等が挙げられる。

アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

【0181】

$R_{3,3,3}$ における、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレン基（ここで、アルキレン基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）、としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、エトキシエチレン、シクロヘキシ

レン等が挙げられる。

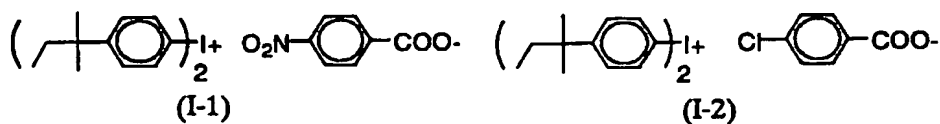
炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基としては、ビニレン、アリレン等が挙げられる。

【0182】

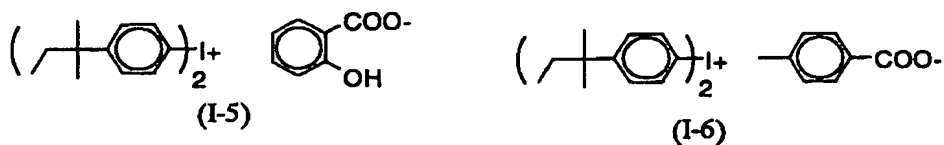
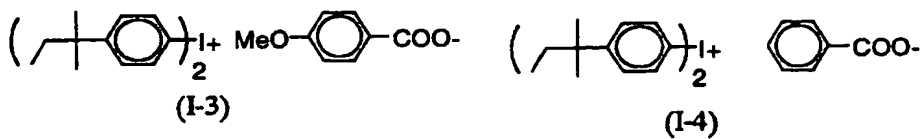
具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0183】

【化67】



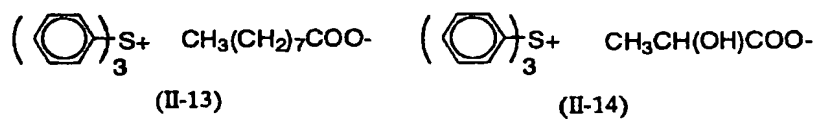
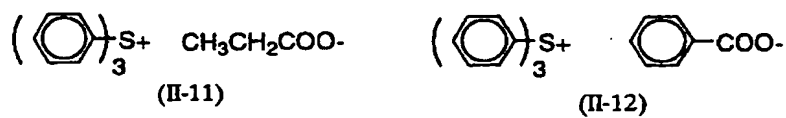
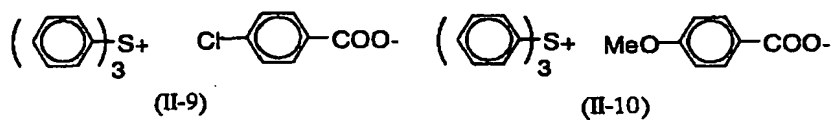
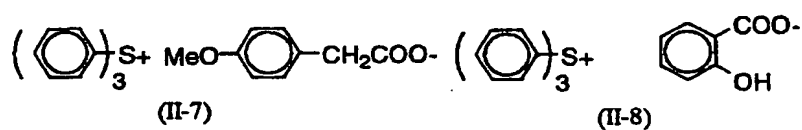
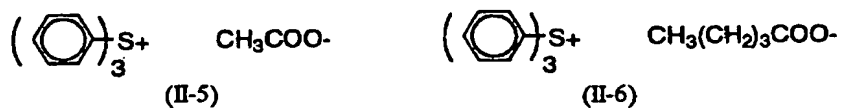
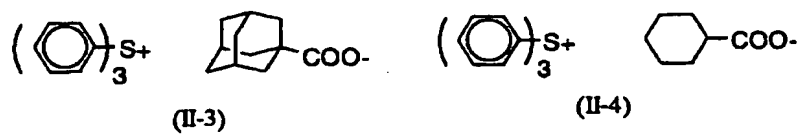
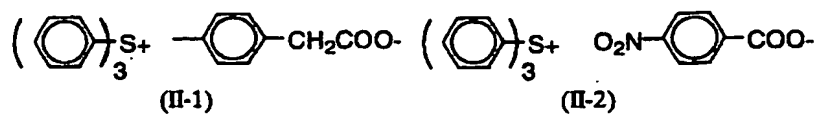
10



20

【0184】

【化68】



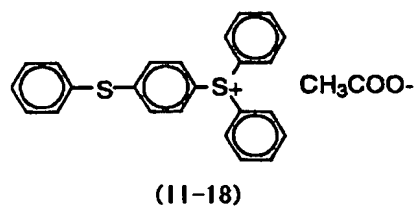
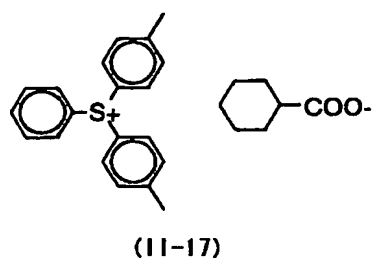
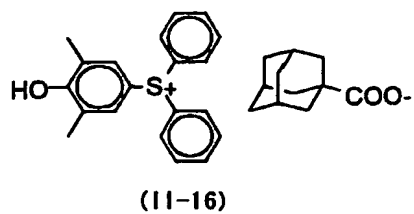
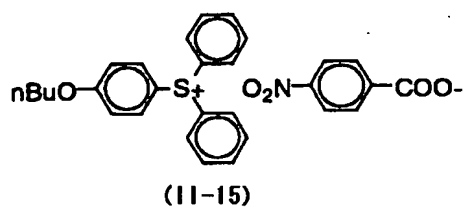
10

20

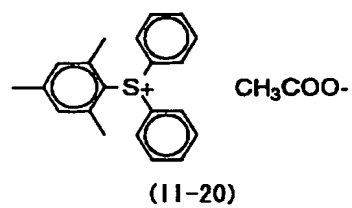
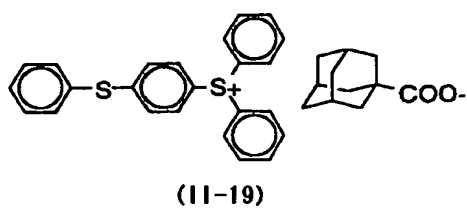
30

【 0 1 8 5 】

【 化 6 9 】

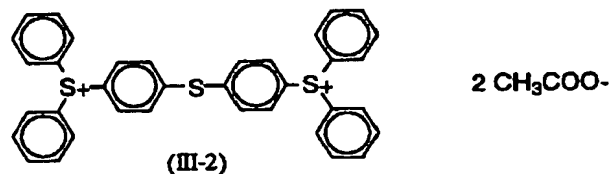
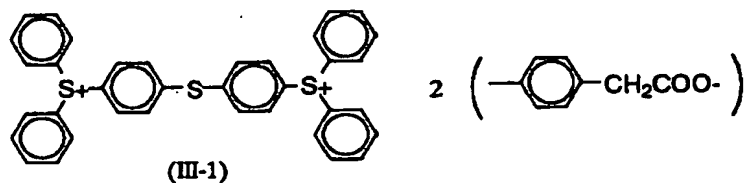


10

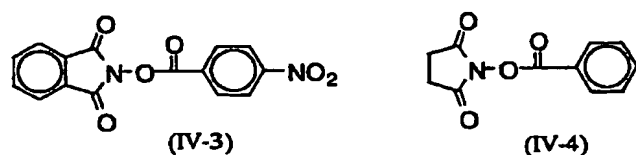
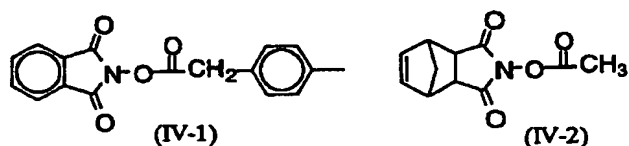


20

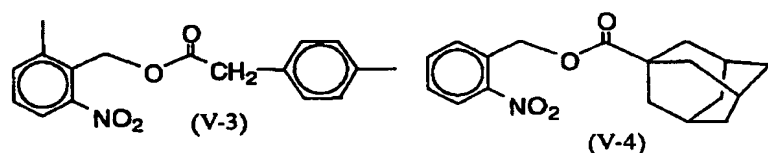
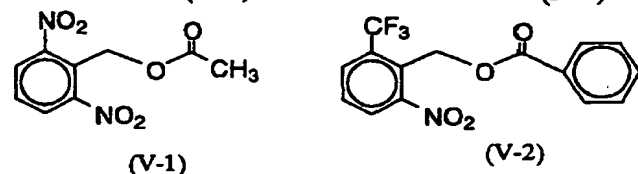
【 0 1 8 6 】
【 化 7 0 】



10



20



30

【0187】

上記光酸発生剤、すなわち一般式 (A I)、一般式 (A I I)、一般式 (A I I I) で表される化合物は、米国特許第 3, 734, 928 号明細書に記載の方法、Macromolecules, vol. 10, 1307 (1977), Journal of Organic Chemistry, vol. 55, 4222 (1990), J. Radiat. Curing, vol. 5 (1), 2 (1978) に記載の方法などを用い、更にカウンターアニオンを交換することにより合成できる。一般式 (A I V)、一般式 (A V) で表される化合物は、N-ヒドロキシイミド化合物とカルボン酸クロリドを塩基性条件で反応させる、あるいはニトロベンジルアルコールとカルボン酸クロリドを塩基性条件下反応させることにより得られる。

40

【0188】

B 1 成分と B 2 成分の添加量の質量比は、通常 1/1 ~ 50/1、好ましくは 1/1 ~ 10/1、特に好ましくは 2/1 ~ 5/1 である。
B 1 成分と B 2 成分の合計量は、組成物全固形分に対し、通常 0.5 ~ 20 質量%、好ましくは 0.75 ~ 15 質量%、より好ましくは 1 ~ 10 質量% の範囲である。
B 1 成分および B 2 成分は各々複数種含有してもよい。

【0189】

50

〔3〕 溶剤（C成分）

本発明の組成物は、好ましくは上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、1-メトキシ-2-プロパノールアセテート（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）、1-メトキシ-2-プロパノール（プロピレングリコールモノメチルエーテル）、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル 10、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、1-メトキシ-2-プロパノールアセテート、1-メトキシ-2-プロパノールが特に好ましい。これらの溶剤は、単独あるいは混合して使用される。混合して使用する場合、1-メトキシ-2-プロパノールアセテートを含むもの、または1-メトキシ-2-プロパノールを含むものが好ましい。

【0190】

〔4〕 界面活性剤（D成分）

本発明のポジ型レジスト組成物は、更に（D）フッ素系および／またはシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤およびシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤）のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。 20

本発明のポジ型レジスト組成物が上記（D）界面活性剤とを含有することにより、250 nm以下、特に220 nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度および解像度で、密着性および現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

これらの（D）界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、 30 同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、（新秋田化成（株）製）、フロラードFC430、431（住友スリーエム（株）製）、メガファックF171、F173、F176、F189、R08（大日本インキ化学工業（株）製）、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106（旭硝子（株）製）、トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）等のフッ素系界面活性剤またはシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマー 40 KP-341（信越化学工業（株）製）もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0191】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）もしくはオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレートおよび／または（ポリ（オキシアルキレン））メタ 50

クリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ（オキシアルキレン）基としては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基、ポリ（オキシブチレン）基などが挙げられ、また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）やポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（またはメタクリレート）との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（またはメタクリレート）などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

10

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（またはメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（またはメタクリレート）との共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（またはメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（またはメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（またはメタクリレート）との共重合体、 C_6F_{17} 基を有するアクリレート（またはメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（またはメタクリレート）との共重合体、 C_6F_{17} 基を有するアクリレート（またはメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（またはメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（またはメタクリレート）との共重合体、などを挙げることができる。

20

【0192】

（D）界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%である。

【0193】

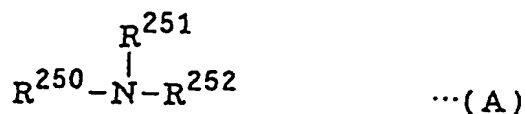
〔5〕酸拡散抑制剤（E）

本発明の組成物には、活性光線または放射線の照射後、加熱処理までの経時による性能変動（パターンのT-top形状形成、感度変動、パターン線幅変動等）や塗布後の経時による性能変動、更には活性光線または放射線の照射後、加熱処理時の酸の過剰な拡散（解像度の劣化）を防止する目的で、酸拡散抑制剤を添加することが好ましい。酸拡散抑制剤としては、有機塩基性化合物であり、例えば塩基性窒素を含有する有機塩基化合物であり、共役酸のpKa値で4以上の化合物が好ましく使用される。具体的には下記式（A）～（E）の構造を挙げることができる。

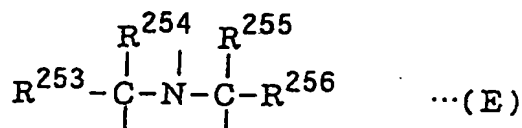
30

【0194】

【化71】



10



20

【0195】

ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のアミノアルキル基、炭素数1～6個のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、 R^{251} と R^{252} は、互いに結合して環を形成してもよい。

R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一でも異なってもよく、炭素数1～6個のアルキル基を表す。

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

30

【0196】

好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

40

【0197】

特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジ

50

ン、

【0198】

3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

10

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0199】

酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)=2.5~300であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があります、また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合がある。(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0~200、更に好ましくは7.0~150である。

【0200】

〔6〕非ポリマー型溶解抑止剤(X)

20

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに非ポリマー型溶解抑止剤を含有することが特に好ましい。ここで、非ポリマー型溶解抑止剤とは、3000以下の分子量を有する化合物に少なくとも2つ以上の酸分解性基が存在し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する化合物のことである。特に、母核中にフッ素原子が置換しているのが透明性の観点から好ましい。

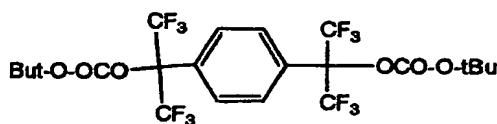
添加量は、組成物中のポリマーに対して3~50質量%が好ましく、より好ましくは5~40質量%、さらに好ましくは7~30質量%である。(X)成分を添加することにより感度、コントラストがさらに向上する。

【0201】

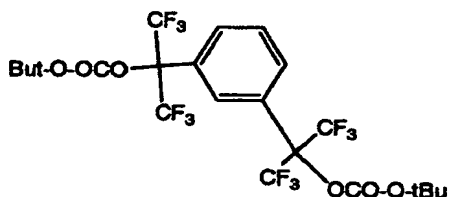
以下に、(X)成分の具体例を以下に示すが、本発明はこれら具体例に限定されるものではない。

【0202】

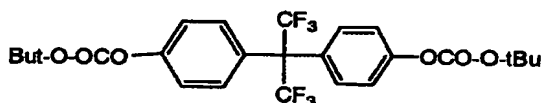
〔化72〕



(X-1)



(X-2)



(X-3)

【0203】

【7】両性イオン化合物（Y）

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに両性イオン化合物を含有することが好ましい。ここで、両性イオン化合物とは1分子中にカチオン部とアニオン部を同時に含む化合物を示す。具体的にはアラニン、フェニルアラニン、アスパラギン、グリシン、バリンなどのアミノ酸の両性イオンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

添加量は、上記（B1）成分に対して3～70モル％が好ましく、より好ましくは5～50モル％、さらに好ましくは7～40モル％である。

（Y）成分を添加することにより感度、コントラストがさらに向上する。

【0204】

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン／二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等）上に、本発明の感光性樹脂組成物を塗布し、次に活性光線または放射線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0205】

本発明のポジ型レジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルア

ンモニウムヒドロキシド、コリンである。

【0206】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容はこれにより限定されるものではない。

【0207】

＜トリフェニルスルホニウムノナフロブタンスルホネート（VII-4）の合成＞

トリフェニルスルホニウムヨード20gをメタノール500mlに溶解させ、これに酸化銀12.5gを加えて室温で4時間攪拌した。反応液を濾過して銀化合物を除いた後、この溶液にノナフロブタンスルホンックアシッド14.9gを加え、この溶液を濃縮した。得られた油状物にジイソプロピルエーテル300mlを加えて十分に攪拌した後、ジイソプロピルエーテルをデカントで除く操作を2回繰り返した。得られた油状物を減圧乾燥すると目的物が18g得られた。

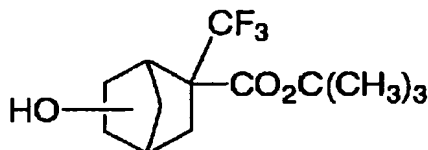
【0208】

＜合成例＞

(1) 中間体(A)の合成

【0209】

【化73】



20

【0210】

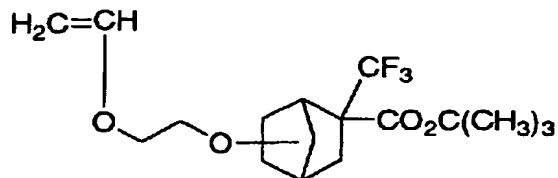
5-ノルボルネン-2-トリフルオロメチル-2-カルボン酸t-ブチルエステル262.27g (1mol)とテトラヒドロフラン300gに攪拌溶解し、冷却しながらボラン-テトラヒドロフラン錯体(1.0M溶液)330mlを1時間かけて滴下した。滴下後さらに2時間攪拌してから、水酸化ナトリウム水溶液(40質量%)200gを加え、過酸化水素(30質量%水溶液)250gを1時間かけて滴下した。滴下後さらに3時間攪拌した。その後、塩酸水溶液で中和し、酢酸エチル600gを加えて分液操作を行った。有機層を硫酸マグネシウム50gを用いて脱水、溶媒を留去した後、生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、中間体(A)を238.25g得た(収率85%)。

【0211】

(2) モノマー(A)の合成

【0212】

【化74】



40

【0213】

水素化ナトリウム(ミネラルオイル含有・純度60質量%)20g(0.5mol)を脱水テトラヒドロフラン80gを窒素置換した反応容器に添加し、攪拌しながら-78℃に冷却した。その後、中間体(A)140.15g(0.5mol)の脱水テトラヒドロフ

50

ラン 200 g 溶液を 30 分かけて滴下した。滴下後さらに 2 時間攪拌してから、2-クロロエチルビニルエーテル 63.93 g (0.6 mol) を 1 時間かけて滴下した。滴下後、室温まで昇温させながらさらに 4 時間攪拌した。その後、飽和塩化アンモニウム水溶液で中和し、酢酸エチル 200 g を加えて分液操作を行った。有機層を硫酸マグネシウム 50 g を用いて脱水、溶媒を留去した後、生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、モノマー (A) を 127.89 g 得た (収率 73%)。

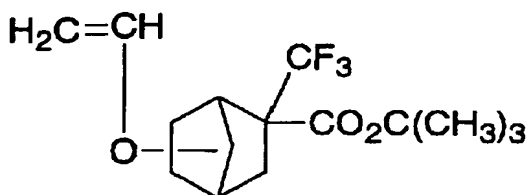
【0214】

(3) モノマー (B) の合成

【0215】

【化75】

10



【0216】

中間体 (A) 280.29 g (1 mol)、エチルビニルエーテル 14.42 g (0.2 mol)、酢酸パラジウム 2.25 g (0.01 mol)、1,10-フェナンスロリン 5.41 g (0.03 mol) を反応容器に添加し、10 時間攪拌した。その後シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、モノマー (B) を 34.31 g 得た (収率 56%)

。

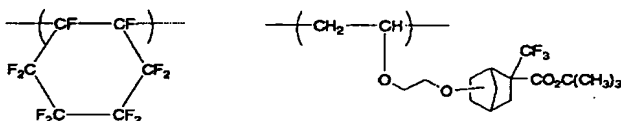
【0217】

(4) ポリマー (A1-1) の合成

【0218】

【化76】

30



【0219】

デカフルオロシクロヘキセン 26.21 g (0.1 mol)、モノマー (A) 35.04 g (0.1 mol)、テトラヒドロフラン 20 g、重合開始剤 V-65 (和光純薬工業製) 2.48 g (0.01 mol) をオートクレーブに添加し、系中を窒素置換した後、密閉した。その後、60℃に昇温し、12 時間反応させた。反応器を室温まで放冷し、粘度の高いポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール中に滴下して粉体を取り出し、減圧下で乾燥して樹脂 (A1-1) を 38.59 g 得た。得られた粉体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定による重量平均分子量は 7800、分散度は 1.61 であった。また、¹H-NMR および ¹³C-NMR 解析による組成質量比はデカフルオロシクロヘキセン/モノマー (A) = 48/52 であった。

40

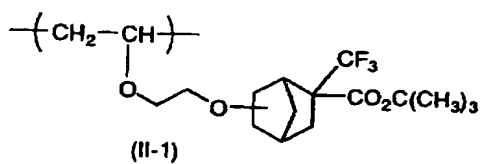
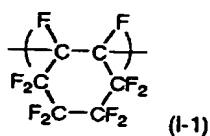
以下、同様の方法で、樹脂 (A1-2) ~ (A1-13)、(A2-1) ~ (A2-6) を得た。各樹脂の繰り返し単位構造を以下に示す。また、各樹脂のモノマー組成質量比、重量平均分子量 Mw および分散度 (Mw/Mn) を下記表 1 に示す。

【0220】

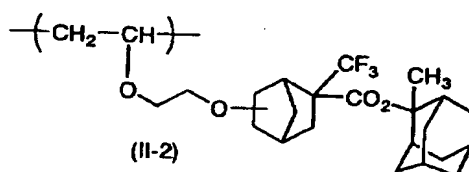
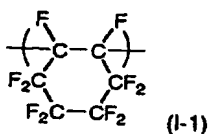
【化77】

50

A1-1

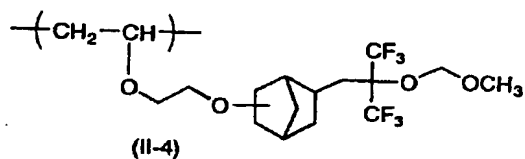
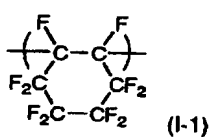


A1-2

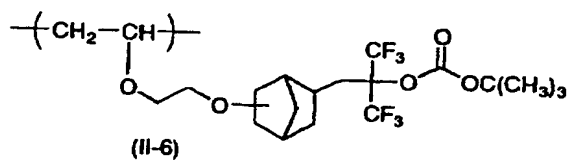
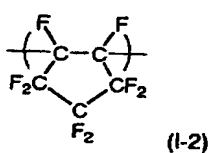


10

A1-3

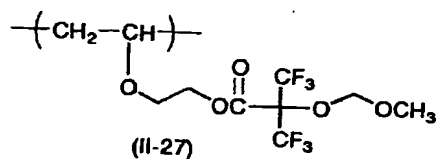
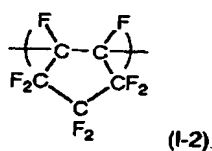


A1-4

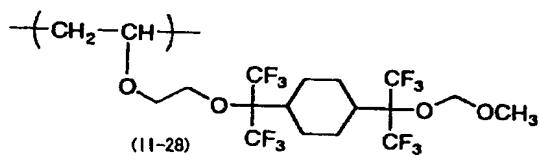
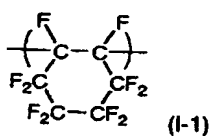


20

A1-5

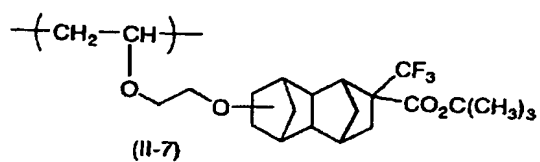
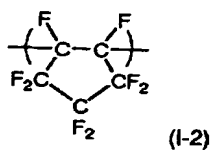


A1-6



30

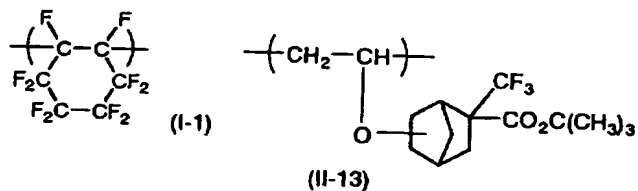
A1-7



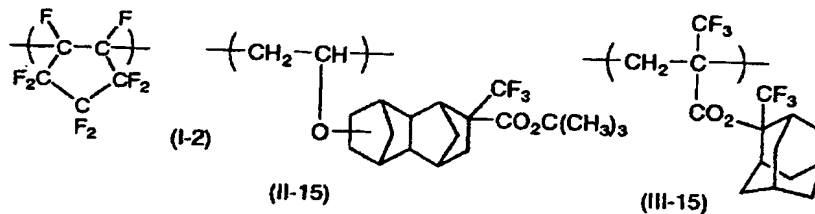
40

[0 2 2 1]
[化 7 8]

A1-8

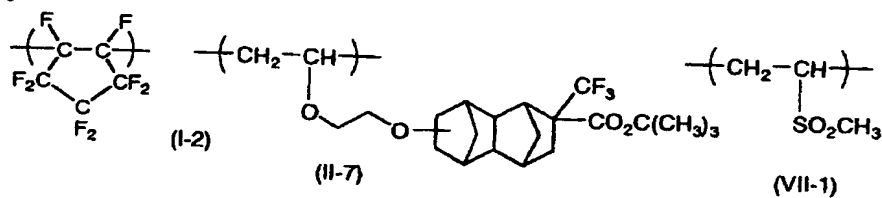


A1-9



10

A1-10

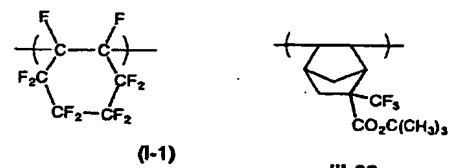


20

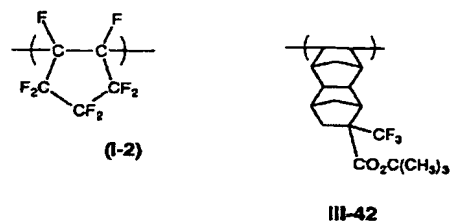
【 0 2 2 2 】

【 化 7 9 】

A1-11

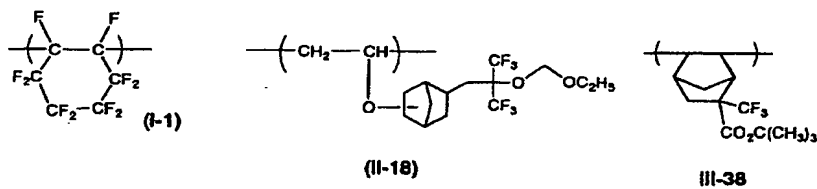


A1-12



30

A1-13



40

【 0 2 2 3 】

【 化 8 0 】

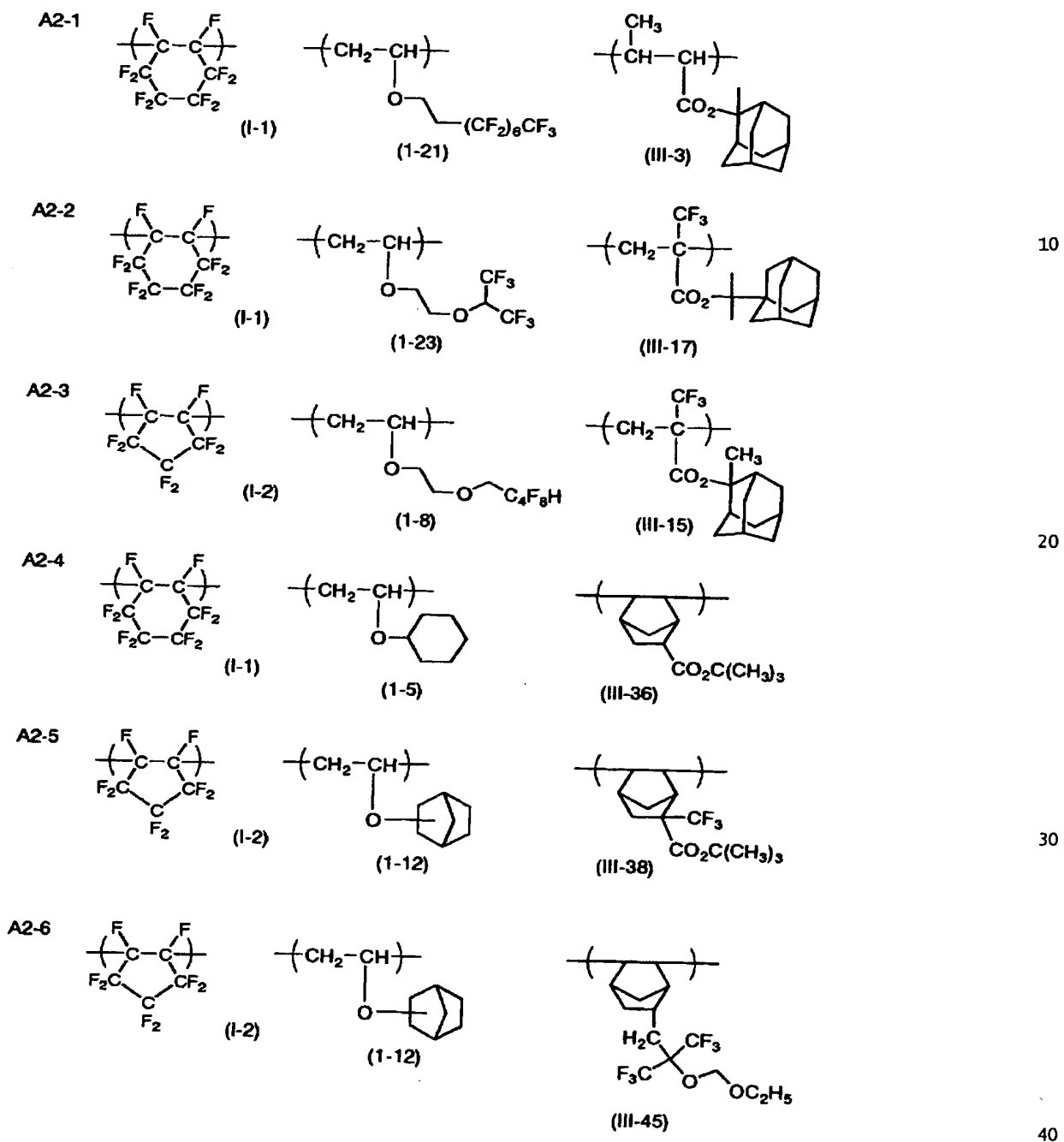


表1

樹脂	組成比(左から)	重量平均分子量	分散度
(A1-1)	48/52	7800	1.61
(A1-2)	53/47	7700	1.58
(A1-3)	51/49	8400	1.57
(A1-4)	52/48	7700	1.54
(A1-5)	54/46	8800	1.54
(A1-6)	51/49	8500	1.56
(A1-7)	46/54	7800	1.53
(A1-8)	51/49	7500	1.55
(A1-9)	29/49/22	8600	1.57
(A1-10)	32/46/22	8300	1.53
(A1-11)	49/51	8600	1.58
(A1-12)	53/47	7400	1.6
(A1-13)	47/26/27	8600	1.57
(A2-1)	51/29/20	7600	1.58
(A2-2)	35/48/19	7200	1.57
(A2-3)	38/47/15	7500	1.54
(A2-4)	41/47/12	7100	1.58
(A2-5)	41/43/16	7500	1.62
(A2-6)	47/23/30	6800	1.54

10

20

【0225】

実施例1

<透過率の測定>

上記で得た樹脂および比較樹脂の各1.36gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート25gに溶解し、0.1μmのテフロンフィルターでろ過した後、スピンコーターによりフッ化カルシウムディスク上に塗布し、120℃、5分間で加熱乾燥して膜厚0.1μmの膜を得た。これらの塗膜をAction CAMS-507スペクトロメーターで吸収を測定し、157nmにおける透過率を算出した。

【0226】

<ドライエッチング耐性の評価>

上記で得た樹脂および比較樹脂の各1.88gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート25gに溶解し、0.1μmのテフロンフィルターでろ過した。各試料溶液をヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハー上にスピンコーターを用いて塗布し、120℃で60秒間加熱乾燥して0.5μmのレジスト膜を形成させた。

このレジスト膜に対し、エッチング装置を用い、エッチングガスを $\text{CHF}_3/\text{O}_2 = 16/4$ とし、圧力20ミリトール、印加パワー100mW/cm²の条件でエッチング処理した。これらレジストの膜厚変化からレジスト膜のエッチング速度を求めた。同条件でクレゾールノボラック(m/p比=4/6、重量平均分子量5,000)を使用した場合のエッチング速度との比(実施例または比較例の膜のエッチング速度/上記クレゾールノボラック膜のエッチング速度)を算出した。

結果を下記表2に示す。

【0227】

【表2】

30

40

表2

樹脂	膜厚0.1 μm での157nmの透過率(%)	エッチング速度比
(A1-1)	66	1.1
(A1-2)	67	1.2
(A1-3)	65	1.2
(A1-4)	64	1.2
(A1-5)	67	1.3
(A1-6)	67	1.2
(A1-7)	65	1.2
(A1-8)	64	1.2
(A1-9)	61	1.2
(A1-10)	63	1.3
(A1-11)	63	1.2
(A1-12)	65	1.0
(A1-13)	67	1.2
(A2-1)	64	1.2
(A2-2)	66	1.1
(A2-3)	63	1.2
(A2-4)	62	1.3
(A2-5)	67	1.2
(A2-6)	68	1.2
比較樹脂(1)	25	1.3
比較樹脂(2)	24	1.7
比較樹脂(3)	49	2.2
比較樹脂(4)	48	1.4

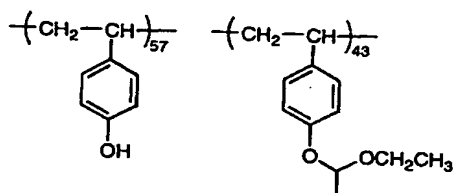
10

20

【0228】

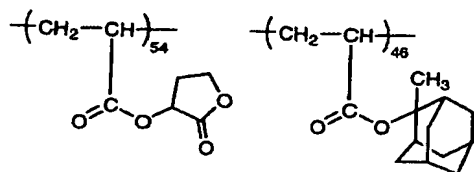
【化81】

比較樹脂(1)(KrFレジスト用ポリマー) 重量平均分子量8500



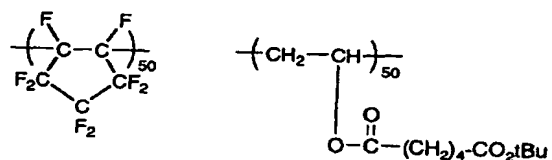
30

比較樹脂(2)(ArFレジスト用ポリマー) 重量平均分子量8400



40

比較樹脂(3) 重量平均分子量8300



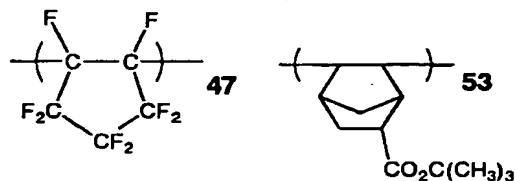
50

【0229】

【化82】

比較樹脂(4)

重量平均分子量 7600



10

【0230】

本発明の組成物を用いた塗膜の透過率は157 nmに十分な透明性を有し、かつ良好なドライエッチング耐性を示すことがわかる。

【0231】

<画像形成性評価>

上記で得た樹脂各1.2 gと(B1)成分0.024 g、場合により更なる(B1)成分0.006 g、(B2)成分0.006 g、(X)非ポリマー型溶解抑制剤0.24 gを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート19.6 gに溶解し、0.1 μmのテフロンフィルターでろ過した。

20

シリコンウエハー上に上記組成物をスピンコーターにより塗布し、ウエハーを120℃で60秒間加熱乾燥して0.1 μmのレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、157 nmのレーザー露光・溶解挙動解析装置VUVES-4500(リソテックジャパン製)を用い、157 nm露光による感度、露光部/未露光部の溶解コントラストを評価した。

【0232】

ここでいう感度とは、露光後のウエハーを130℃で90秒間加熱乾燥した後、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて23℃で60秒間現像を行い、純水で30秒間リンスし乾燥させた後に膜厚測定を行った場合、膜厚がゼロになる最小の露光量を指す。

30

ここでいうコントラストとは、露光量-溶解速度曲線の傾き(tan θ)を指す。

結果を表3に示す。

【0233】

【表3】

表3

樹脂	(B1)成分	更なる(B1) 成分	(B2)成分	(X)成分	感度(m J/cm ²)	溶解コントラ スト
(A1-1)	(VII-1)	-	-	-	2.7	6
(A1-1)	(PAG4-3)	-	-	-	3.2	6.1
(A1-1)	(VII-1)	(PAG4-3)	-	-	2.1	6.4
(A1-2)	(VII-1)	-	-	-	2.5	5.8
(A1-2)	(VII-1)	-	-	(X-1)	2	6.2
(A1-3)	(VII-4)	-	-	-	2.9	6.2
(A1-4)	(VII-11)	(PAG4-1)	-	-	2.8	6
(A1-5)	(VII-1)	-	-	(X-1)	2.8	6.1
(A1-6)	(VII-4)	-	-	-	2.7	6.5
(A1-7)	(VII-4)	-	(II-4f)	(X-2)	2.3	6.2
(A1-8)	(VII-14)	-	-	-	3	5.8
(A1-9)	(VII-4)	(PAG4-9)	-	(X-3)	2.5	6.1
(A1-10)	(VII-1)	-	(I-3f)	-	2.4	6.5
(A1-10)	(PAG4-3)	-	(II-6)	-	3	6.6
(A1-11)	(VII-1)	-	(I-3f)	-	2.8	6
(A1-12)	(VII-4)	-	-	(X-2)	2.5	6.1
(A1-13)	(VII-1)	(PAG4-1)	-	-	2.1	6.3
(A2-1)	(VII-1)	-	-	-	2.5	5.9
(A2-2)	(VII-1)	(PAG4-3)	-	-	2.3	6.2
(A2-3)	(VII-1)	-	-	(X-2)	2.4	6.3
(A2-4)	(VII-4)	-	(II-4f)	-	2.2	6.1
(A2-5)	(VII-11)	-	-	-	2.6	5.9
(A2-6)	(VII-1)	(PAG4-3)	-	-	2.4	6.1
比較樹脂(1)	(VII-1)	-	-	-	11.3	4.9
比較樹脂(2)	(VII-1)	-	-	-	12.5	5.1
比較樹脂(3)	(VII-1)	-	-	-	5.8	5.8
比較樹脂(4)	(VII-1)	-	(I-3f)	-	6.9	5.1

10

20

【0234】

上記表3より、本発明のレジスト組成物が高感度かつ高コントラストを示すことがわかる。

【0235】

30

【発明の効果】

本発明のポジ型レジスト組成物は、160nm以下、具体的にはF₂エキシマレーザー光(157nm)の光源使用時に十分な透過性を示し、且つ高感度、溶解コントラストに優れ、更に耐ドライエッチング性も良好である。

フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 知也

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 水谷 一良

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 漢那 慎一

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA04 AA09 AD03 BE00 BE10 BG00 CB08 CB14

CB41 FA10 FA17

4J100 AC22T AC24T AC25T AC26T AC27T AC31T AC34T AE01Q AE01S AE02S
AE04S AE06S AE09Q AE09S AE35Q AE35S AL01T AL03T AL08T AL24T
AL26T AL34T AL39T AL49T AM14T AM17T AM19T AP01T AR03P AR05P
AR09P AR09R AR09T AR11P AR11R AR11T BA02Q BA02S BA03Q BA20Q
BA20R BA20T BA22Q BA29T BA31T BA40P BA40R BA40S BA40T BB01P
BB01S BB03P BB03S BB07P BB07R BB07S BB17S BB18Q BB18R BB18S
BB18T BC04Q BC04S BC04T BC07Q BC07R BC07S BC07T BC08Q BC12Q
BC53Q CA03 CA04 CA05 JA38